Ueber

Osmium-Stickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Karl Dinklage aus Tetschen (Böhmen).

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. A. WERNER.

ZÜRICH,
Druck von Müller, Werder & Cie.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0013

Ueber

Osmium-Stickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Karl Dinklage aus Tetschen (Böhmen).

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. A. WERNER.

ZÜRICH,
Druck von Müller, Werder & Cie.
1902.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN
DANKBARKEIT GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. WERNER

für die Anregung und den Beistand, den er mir im Verlaufe der Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Ueber Nitride, Imide und Amide der Metalle.

Unter Metallnitriden werden solche Verbindungen verstanden, in denen das dreiwertige Stickstoffatom mit allen seinen Valenzen an Metall gebunden sich vorfindet oder, anders ausgedrückt, in denen mindestens einmal drei von einem oder mehreren Metallatomen ausgehende Wertigkeiten mit einem Stickstoffatome abgesättigt sind. Ist letzteres nur durch zwei Valenzen mit Metall verknüpft und durch die dritte mit einem Atom Wasserstoff, so sind durch diese Formulierung die Metallimide gekennzeichnet, während der Stickstoff bei den Amiden der Metalle nur noch mit einer Wertigkeit an Metall und den beiden anderen an zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Man kann vom Ammoniak ausgehend diese Verbindungen auch so erklären, dass in demselben bei den Amiden ein, bei den Imiden zwei und bei den Nitriden alle drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. In den Imiden und Amiden der Metalle können an Stelle sämtlicher oder eines Teiles der Wasserstoffatome anorganische und organische Reste treten, wodurch man zu einer grossen Anzahl von Substitutionsprodukten gelangt.

Diese Metallstickstoffverbindungen können, wie schon K. A. Hofmann[1]) dargelegt hat, ihrer Bildungsweise nach in zwei Gruppen eingeteilt werden, einmal in solche, die unter Wärmezufuhr durch Einwirkung von Stickstoff oder trockenem Ammoniak auf die freien Metalle, in selteneren Fällen auf die Chloride oder Bromide derselben, entstehen,

[1]) Chem. Zeitschrift 1, 212.

und dann in solche, die beim Behandeln der Metalloxyde mit wässerigem, mitunter auch mit trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Bildung von Wasser hervorgehen.

Der ersten Gruppe gehören hauptsächlich die Stickstoffverbindungen der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, ferner die der Metalle der Magnesiumgruppe an. Diese bilden wiederum eine Unterabteilung für sich, indem sie alle durch Wasser unter Entstehung von Ammoniak und Metallhydroxyd zersetzt werden. Im Gegensatz dazu sind der ersten Gruppe auch noch die Nitride einzureihen, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen Wasser völlig beständig sind und daher zu einer zweiten Unterabteilung zusammengefasst werden müssen. Es sind das die Stickstoffverbindungen des Bors, des Titans und Zirkons, ferner die Vanadin-Niob-Tantalnitride und endlich die der in die Chrom- und Eisengruppe gehörenden Metalle. Es sollen diese alle den ersten Teil der Abhandlung bilden. Die im zweiten Teil derselben zu besprechenden Stickstoffverbindungen der zweiten Gruppe dagegen umfassen die Metalle der Kupfergruppe, das Quecksilber und endlich das Osmium.

Beginnen wir mit den ersteren Verbindungen, die durch Wasser eine Zerlegung erleiden, so sind von den Alkalimetallen zu erwähnen einmal die Stickstoffverbindungen des Lithiums und Natriums und dann die des Kaliums und Rubidiums. Lithiumnitrid, das als schwarze, schwammige Masse von Ouvrard [1]) durch Erhitzen von Lithiummetall auf Rotglut im Stickstoffstrome erhalten wurde, entsteht nach Guntz [2]) vorteilhafter durch möglichst geringes Erhitzen des Metalles in einem Eisenschiffchen in einer Stickstoffatmosphäre. Von ihm wurde auch seine Zusammensetzung als Li_3N bestimmt. Das Lithiumamid $LiNH_2$ wurde zuerst von Titherley [3]) durch Erhitzen von Lithiummetall bis zur Schmelztemperatur in Ammoniakgas dargestellt, während Moissan [4]) einige Jahre

[1]) Compt. rend. 114, 120.
[2]) Compt. rend. 123, 995.
[3]) Chem. News. 69, 143.
[4]) Compt. rend. 127, 685.

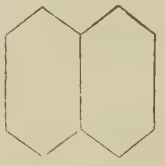
später seine Bildung aus Lithiumammonium beschreibt. Nach beiden ist das Amid ein weisser bis durchsichtiger, krystallinischer Körper, im Gegensatz zu dem schwarzen Nitrid, der sich in der Wärme zersetzt. Ein Natriumamid von der Zusammensetzung Na_3N existiert bis jetzt nur der Vermutung nach, da man beobachtete, dass Natrium unter dem Einflusse der elektrischen Entladung reichlich Stickstoff absorbiert und zu einem schwarzbraunen Körper wird, der mit Wasser Ammoniak entwickelt [1]). Eine ähnliche Wahrnehmung machte auch Zehnder [2]) bei der Herstellung von Entladungsröhren, wobei sich an dem elektrolytisch in die Röhren eingeführten Natrium stickstoffhaltige Beschläge bildeten. Weit besser bekannt und genau untersucht ist das Amid des Natriums von der Formel $NaNH_2$. Es wurde sowohl von Beilstein und Geuther [3]) als auch von Titherley [4]) auf dieselbe oben erwähnte Weise wie das Lithiumamid erhalten. Die Versuche des letzteren, von demselben ausgehend zu einem Natriumnitrid zu gelangen, waren erfolglos. Von dem Natriumamid leiten sich zahlreiche Substitutionsprodukte ab wie das Trinatriumimidosulfonat $NaN(SO_3Na)_2$, worin die beiden Wasserstoffatome des Amids durch Sulfonsäuregruppen ersetzt sind und welches man aus dem Dinatriumimidosulfonat auf Zusatz von Natronlauge erhält [5]). Eine grosse Reihe von durch organische Reste substituierten Natriumamiden untersuchte Titherley [6]), indem er $NaNH_2$ mit verschiedenen aromatischen Aminen behandelte.

Mit Anilin bekam er
Natriumphenylamid $NaNH.C_6H_5$,
mit Diphenylamid
Natriumdiphenylamid $NaN(C_6H_5)_2$,
mit p-Toluidin

[1]) Salet, Ber. 9, 354.
[2]) Wiedemanns Ann. 52, 56.
[3]) Ann. 108, 88.
[4]) Chem. News. 69, 143.
[5]) Divers u. Haga, Journ. of the Chem. Soc. 61, 943.
[6]) Proceed. Chem. Soc. 175, 45.

Natrium-p-tolylamid NaNH— —CH_3

und mit β-Naphtylamin

NaNH— 

Natrium-β-naphtylamid

Alle diese Körper stellen weisse, grüngelbe oder braune amorphe Massen dar, die sich schnell an der Luft zersetzen. Weiter gelangte Titherley [1]) durch Einwirkung von Säureamiden auf Natriumamid zu

Natriumformamid $NaNH \cdot CO \cdot H$,
Natriumacetamid $NaNH \cdot CO \cdot CH_3$,
Natriumpropionamid $NaNH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$,
und Natriumbenzamid $NaNH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Diese durch organische Säurereste substituierten Natriumamide sind im Gegensatz zu den vorhergehenden weiss, krystallinisch, an der Luft beständig und ohne Zersetzung in Alkohol löslich. Ausser dem schon erwähnten Natriumbenzamid wird von Curtius [2]) noch ein in seinen Eigenschaften diesem ähnliches

Dibenzamidnatrium $NaN\begin{<}CO—C_6H_5\\CO—C_6H_5\end{>}$

angeführt, während Landsberg [3]) ein von ihm untersuchtes

Phtalimidnatrium $NaN\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$

und Succinimidnatrium $NaN\begin{<}\begin{matrix}CO—CH_2\\|\\CO—CH_2\end{matrix}\end{>}$

beschreibt. Schliesslich sei noch das

[1]) Proceed. Chem. Soc. 175, 45.
[2]) Ber. 23, 3038.
[3]) Ann. 215, 181 u. 200.

Natriumacetanilid $NaN\begin{<}{C_6H_5}{CO \cdot CH_3}$

erwähnt, dessen Entdecker Bunge [1]) ist.

Bei allen diesen organisch substituierten Amiden des Natriums sowie der noch folgenden Alkalimetalle wird vielfach auch angenommen, dass das Metall nicht mit Stickstoff, sondern mit dem in allen diesen Substanzen sich vorfindenden negativeren Sauerstoff in Bindung tritt. Bei anderen Elementen jedoch, wie beim Silber und Quecksilber, wird die Metallstickstoffbindung in diesen Fällen bevorzugt.

Nach der gleichen Methode wie Lithium- und Natriumamid ist auch das Kaliumamid KNH_2 erhältlich [2]). Nach den neueren Untersuchungen von Titherley [3]) stellt es ein krystallinisches Produkt dar, das im Gegensatz zu den beiden erwähnten Amiden sublimiert werden kann. In der Glühhitze jedoch zersetzen sich alle drei teils unter NH_3—Entwicklung, teils unter Zerfall in ihre Elemente. Während es auf keine Weise glückte, aus Natriumamid das Nitrid zu erhalten, gelang es Davy, durch Glühen von Kaliumamid ein grünschwarzes, unschmelzbares Kaliumnitrid K_3N darzustellen, dessen Existenz aber Titherley [4]) bei seinen Versuchen nicht bestätigen konnte. Vom Kaliumamid leitet sich ebenfalls eine Menge von Substitutionsprodukten ab, die sich in ihrem Verhalten nur wenig von denen des Natriumamids unterscheiden, wie das

Phtalimidkalium $KN\begin{<}{CO}{CO}{C_6H_4}$

und Succinimidkalium $KN\begin{<}{CO—CH_2}{CO—CH_2}$ [5]).

Ein Amid, das man bis jetzt nur vom Kalium kennt, ist das Kaliumaethylamid $KNH \cdot C_2H_5$, das durch Behandeln

[1]) Ann. Sppl. 7, 122.
[2]) Baumert u. Landolt, Ann. 111, 1.
[3]) Chem. News. 69, 143.
[4]) Chem. News. 69, 143.
[5]) Landsberg, 215, 181 u. 200.

von mässig erwärmtem Kalium mit Aethylamingas erhalten wird [1]), ein Prozess, der ganz parallel läuft mit der Darstellungsmethode der Alkaliamide selbst.

Vom Rubidium kennt man nur das Amid $RbNH_2$, das ebenfalls von Titherley [2]) erst vor wenigen Jahren in Tafeln krystallisiert auf die übliche Weise gewonnen wurde. Es reagiert mit organischen Aminen und Säureamiden ebenso wie die entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen. Caesiumstickstoffkörper existieren vorläufig noch keine.

Den Alkalistickstoffverbindungen schliessen sich eng die der Erdalkalimetalle an. Von diesen kommt allein das Calcium in Betracht, von dem man durch die Arbeiten Moissans [3]) ein Nitrid und Amid kennt. Dieser erhielt das Calciumnitrid von der Zusammensetzung Ca_3N_2 in hellbraunen Krystallen durch Erhitzen von krystallisiertem Calciummetall in einem Stickstoffstrome. Interessant ist noch die von ihm [4]) beschriebene Umlagerungsreaktion mit Bornitrid

$$2\,BN + 3\,Ca = Ca_3N_2 + 2\,B,$$

woraus die grössere Affinität des Stickstoffes zum Calcium als zum Bor hervorgeht. Leitet man Ammoniak über metallisches Calcium, so entsteht erst ein Calciumammonium, das sich bei gewöhnlicher Temperatur schon allein oder in Gegenwart von wässerigem Ammoniak unter Bildung von durchsichtigen Calciumamidkrystallen der Konstitution $Ca(NH_2)_2$ zersetzt. Wenn man auch von Strontium und Baryum keine Nitride und Amide kennt, so gibt es doch Verbindungen der Art, die sich vom Amid des letzteren ableiten. Es sind das das

Phtalimidbaryum $Ba\left[N\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_4\right]_2 + 4\,H_2O$

[1]) Titherley, Proceed. Chem. Soc. 175, 45.
[2]) Proceed. Chem. Soc. 175, 46.
[3]) Compt. rend. 127, 497 u. 685.
[4]) Compt. rend. 127, 584.

und Succinimidbaryum $Ba\left[N\begin{matrix}CO-CH_2\\ \\ CO-CH_2\end{matrix}\right]_2 + 2^1/_2\,H_2O$,

die beide von Landsberg[1]) untersucht wurden.

Die Stickstoffverbindungen der nun folgenden Metalle der Magnesiumgruppe, des Magnesiums, Zinks und Cadmiums, haben ihren Hauptvertreter in dem bekannten und gut untersuchten Magnesiumnitrid von der Formel Mg_3N_2. Nach den Angaben von Briegleb und Geuther[2]) ferner denen von Paschkowezky[3]) erfolgt seine Darstellung durch Erhitzen von Magnesium in einer Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre. Schon bei der Destillation von Rohmagnesium soll es entstehen, wie uns aus früheren Jahren berichtet wird[4]). Da bekannt war, dass durch unvollständiges Verbrennen des Magnesiums ein Teil desselben in Mg_3N_2 übergeht[5]), haben vergangenes Jahr Eidmann und Moeser[6]) den Versuch gemacht, durch Erhitzen eines Gemenges von Metalloxyden (CaO, SrO, BaO, Cr_2O_3, Fe_2O_3 oder CuO) oder Metalloxydulen (MnO, NiO oder CoO) und Magnesiumpulver eine bessere Ausbeute an Magnesiumnitrid zu erhalten. Sie gelangten auch zu einer solchen von 80 % des angewandten Magnesiums. Kirchner[7]) hatte gleichfalls beim Verbrennen eines aus Magnesiumspänen geformten Cylinders an der Luft eine gute Ausbeute zu verzeichnen. An dieser Stelle mag auch des sich von dem nicht bekannten Magnesiumamid $Mg(NH_2)_2$ herleitenden Phtalimidmagnesiums Landsbergs[8]) $Mg\left[N\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>C_6H_4\right]_2$ Erwähnung gethan werden. Von allen diesen durch Wasser zersetzbaren Metallstickstoffverbindungen zeigt das grünlich-gelbe, amorphe

---

[1]) Ann. 215, 181 u. 200.
[2]) Ann. 123, 236.
[3]) Ber. 24, 3940.
[4]) Deville u. Caron, Compt. rend. 44, 394.
[5]) Mallet, Chem. News. 38, 39.
[6]) Ber. 34, 370.
[7]) Chem.-Ztg. 25, 395.
[8]) Ann. 215, 181.

Magnesiumnitrid die stärkste Reaktion mit demselben unter grosser Erwärmung und lebhafter NH_3-Entwicklung. Ihm schliesst sich hinsichtlich der Heftigkeit dieser Reaktion direkt das schon lange bekannte Zinknitrid an. Dieses wird nach Frankland [1]) durch Erhitzen von Zinkamid zur dunklen Rotglut als graues Pulver von der Zusammensetzung Zn_3N_2 erhalten. Es ist nun zu erwarten, dass das Zinkamid $Zn(NH_2)_2$ analog den Alkaliamiden durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf metallisches Zink entsteht. Das ist nicht der Fall, sondern man muss an Stelle des Zinks Zinkaethyl anwenden [2]), weil das Metall wahrscheinlich in einer solchen Verbindung reaktionsfähiger ist. Von dem sich als weisses, amorphes Pulver charakterisierenden Zinkamid leitet sich ein von demselben Verfasser [3]) aufgefundenes Zinkacetamid

$$Zn\begin{<}{NH—CO·CH_3}{NH—CO·CH_3}$$

ab, das durch Behandeln von Zinkaethyl mit Acetamid entsteht. Das noch nicht genauer untersuchte Cadmiumnitrid lässt sich eigentlich in keine Gruppe der hier gemachten Einteilung unterbringen, doch mag es jetzt im Anschluss an die Zinkstickstoffverbindungen erwähnt werden. Seine Darstellungsweise ist ganz abweichend von allen vorhergehenden. Es bildet sich nämlich bei der Elektrolyse von mit Salmiak versetztem Wasser, wenn die Anode aus einer Cadmiumkugel besteht [4]). Die so erhaltene krystallinische Masse entwickelt beim Erhitzen Stickstoff.

Das Schlussglied dieser ersten Unterabteilung bilden die Nitride des Aluminiums und der seltenen Erden. Es soll hier aus nachher ersichtlichen Gründen mit den letzteren begonnen werden und zwar mit dem Thornitrid. Zum ersten Male wird Stirkstoffthorium von Chydenius [5]) angeführt. Derselbe erhielt es als weisses, lockeres Pulver durch Erhitzen

[1]) Jahresber. 1857, 418.
[2]) Frankland, Phil. Mag. [4] 15, 149.
[3]) Frankland, Jahresb. 1857, 419.
[4]) Grove, Pogg. Ann. 54. 101.
[5]) Jahresber. 1863, 194.

von $ThCl_4$ in Ammoniak oder Glühen eines Gemenges von $ThCl_4$ und Chlorammonium in Salzsäuregas. Erst in neuester Zeit wurde die Formel des Thornitrids als Th_3N_4 von Matignon und Delépin [1]) festgesetzt, die die Synthese desselben aus den Elementen durch höheres Erhitzen von Thorium in Stickstoff bewirkten. Seine Wasserzersetzlichkeit drückten sie durch folgende Gleichung aus:

$$Th_3N_4 + 6\,H_2O = 3\,ThO_2 + 4\,NH_3.$$

Zu den Nitriden der seltenen Erden, des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms und Samariums, gelangt man am besten und leichtesten durch Erhitzen der betreffenden Oxyde mit Magnesiumpulver in einer Stickstoffatmosphäre [2]). Dabei tritt das sich primär ausscheidende Metall gleichsam im Entstehungsmomente sekundär mit dem Stickstoff in Bindung. Auf die nämliche Weise kann man auch aus Thoroxyd das Nitrid gewinnen. Kurze Zeit vor dem Bekanntwerden dieser Darstellungsmethode wurde bereits von Moissan [3]) die Existenz eines Neodym- und Praseodymnitrids nachgewiesen.

Das diese Reihe beschliessende Aluminiumnitrid bildet gewissermassen das Uebergangsglied zur zweiten Unterabteilung des ersten Teiles, was sich aus seinem Verhalten zu Wasser ergibt. Denn das nach Franck [4]) durch Erhitzen eines Gemisches von feinem Aluminiumpulver und Calciumcarbid in einem Porzellantiegel an der Luft unter Anwendung der Gebläseflamme erhaltene grauweisse bis graugelbe Aluminiumnitrid zersetzt sich mit Wasser nur noch äusserst langsam unter Ammoniakentwicklung. Dagegen tritt ein schneller Zerfall desselben durch Aetzalkalien ein, welche Eigenschaft auch fast allen Stickstoffverbindungen der zweiten Unterabteilung eigen ist. Ein amorphes oder kleine gelbe Krystalle bildendes Aluminiumnitrid der Zusammensetzung AlN haben sowohl Briegleb und Geuther [5]) durch starkes

[1]) Compt. rend. 132, 36.
[2]) Matignon, Compt. rend. 131, 837.
[3]) Compt. rend. 131, 595.
[4]) Chem.-Ztg. 21, 263.
[5]) Journ. of the Chem. Soc. 1876, 349.

Glühen von Aluminium in Stickstoff als auch Mallet[1]) durch Erhitzen von Aluminium und trockenem Natriumcarbonat im Kohlen- oder Kalktiegel unter Mitwirkung des Stickstoffes der heissen Ofenluft erhalten. Endlich möge noch die Bildung von Stickstoffaluminium im elektrischen Lichtbogen bei Anwendung von Aluminiumelektroden in einer Stickstoffatmosphäre erwähnt werden[2]). Das so erhaltene grauschwarze Produkt wird von Wasser überhaupt nicht mehr angegriffen, gehörte danach eigentlich schon in den folgenden Abschnitt.

Nach den durch Wasser zersetzbaren Metallstickstoffverbindungen sollen nun im zweiten Abschnitte des ersten Teiles alle diejenigen Nitride angeführt werden, die unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehenden entstehen, aber durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden. Von diesen Stickstoffkörpern werden fast alle durch Alkalilauge oder Schmelzen mit Alkali unter Ammoniakentwicklung zerlegt und die Mehrzahl von ihnen ist gegen Säuren äusserst beständig. Gewöhnlich vermag nur Flusssäure oder ein Gemisch von Salpeter- und Flusssäure auf sie einzuwirken. Während die Metalle der wasserunbeständigen Nitride hauptsächlich in der ersten Hälfte des periodischen Systems, I. bis III. Gruppe, liegen, sind die der jetzt zu behandelnden Stickstoffverbindungen grösstenteils über die zweite Hälfte desselben, IV. bis VIII. Gruppe, verbreitet. Sie werden eingeleitet durch das Bornitrid BN, einen der bekanntesten Metallstickstoffkörper, dessen Untersuchung wir hauptsächlich Wöhler[3]) verdanken. Er stellte es als amorphes, leichtes, weisses Pulver dar durch Glühen von Borax mit Salmiak oder Ferrocyankalium. Nach neueren Methoden von Wöhler und Deville[4]) und von Hempel[5]) wird es ferner erhalten durch Erhitzen von amorphem Bor bis zur Weissglut in Stickstoff, Ammoniak, Luft oder sogar in

[1]) Ann. 186, 155.
[2]) Arons, Naturw. Rundsch. 14, 453.
[3]) Ann. 74, 70.
[4]) Ann. 105, 69.
[5]) Ber. 23, 3388.

Stickoxyd, nach letzterer Art unter gleichzeitiger Bildung von Bortrioxyd. Erwähnenswert ist auch seine Reduktionswirkung auf die Oxyde des Bleis, Kupfers und Quecksilbers. Ein neuer Zubereitungsweg von Nitriden hauptsächlich des Bors und des oben behandelten Magnesiums wurde von Mehner[1]) veröffentlicht, welcher diese durch Erhitzen der betreffenden Sauerstoffverbindungen mit Kohle im elektrischen Ofen unter Hindurchführung eines Stickstoffstromes bekam.

Von den beiden Metallen Titan und Zirkon zeigt ersteres die bei weitem grössere Tendenz, Stickstoffverbindungen einzugehen. Seine Verwandtschaft zum Stickstoff ist so gross, dass es, bei Anwesenheit von Luft in Freiheit gesetzt, sofort Nitride bildet. Titanstickstoffe kennt man zwei verschiedene: Ti_3N_4 und TiN_2. Beide wurden von Wöhler[2]) oder von diesem in Gemeinschaft mit Deville[3]), später auch von Friedel und Guérin[4]) untersucht, welch letztere die Identität des von den ersten Entdeckern ausserdem aufgestellten Ti_5N_6 mit TiN_2 nachwiesen. Ti_3N_4, normales Titannitrid genannt, bildet sich beim Erhitzen von Titantetrachloridammoniak oder beim Durchleiten der Dämpfe von $TiCl_4$ und NH_4Cl durch ein glühendes Rohr. Das kupferfarbene, metallglänzende Produkt wird durch Wasserstoff in der Glühhitze zu TiN_2 reduziert. Letzteres entsteht auch durch Behandeln von Di- oder Sesquioxyd des Titans in der Glühhitze mit trocknem Ammoniak oder Cyangas und stellt messinggelbe Blättchen dar. Alles Stickstofftitan zeigt wie das Bornitrid Reduktionswirkung auf die Oxyde des Kupfers, Bleis und Quecksilbers. Schon im Jahre 1823 teilte Wollaston[5]) mit, dass sich überall als Hochofenprodukt beim Verschmelzen von titanhaltigen Eisenerzen ein Kohlenstoffstickstofftitan $Ti_{10}C_2N_8$ bilde, was später von Wöhler und Deville[6]) bestätigt wurde mit der Erklärung, diese Verbindung entstehe stets, wenn bei An-

[1]) Patenbl. 17, 756.
[2]) Ann. 73, 34.
[3]) Ann. 105, 108.
[4]) Ann. chim. et phys. [5] 8, 24.
[5]) Philos. Transact. 1823, 17, 400.
[6]) Ann. 103, 230.

wesenheit von Stickstoff Titan mittelst Kohle aus seinen Verbindungen reduziert wird. Dieser in glänzenden, kupferroten unschmelzbaren Würfeln[1]) krystallisierende Körper, auch Titancyannitrid genannt, wurde von Hogg[2]) beim Auflösen von Ferromangan, das hochprozentig an solchem ist, in Salzsäure, Cuprichlorid oder verdünnter Salpetersäure gewonnen. Joly[3]) hält das Cyanstickstofftitan für ein Gemenge von Kohlenstofftitan und Titannitrid, nämlich

$$Ti_{10}C_2N_8 = 4\,TiN_2 + 2\,TiC.$$

Zirkoniumstickstoff, dessen Darstellungsweise uns Mallet[4]) 1859 mitteilte, nämlich durch Glühen eines durch Reduktion gewonnenen amorphen Zirkoniums mit Aluminium in einem Aetzkalktiegel oder Erhitzen von Zirkon oder Zirkonchlorid im Ammoniakstrome, wurde erst neuerdings (1898) genauer von dem Amerikaner Mathews[5]) untersucht. Beim Erhitzen der durch Einleiten von trockenem NH_3 in ätherische Zirkonchloridlösung bereiteten Verbindung $ZrCl_4 \cdot 8\,NH_3$ im Stickstoffstrome erhielt er ein perlgraues, pulveriges Nitrid der Zusammensetzung Zr_3N_8, beim allmählichen Erhitzen von $ZrCl_4$ im trockenen Ammoniakstrome jedoch ein etwas dunkleres von der Konstitution Zr_2N_3. In ihren chemischen Eigenschaften sind sich die beiden Zirkonnitride sehr ähnlich.

Von den Metallen Germanium, Zinn, Blei kennt man keine einfachen Stickstoffverbindungen, daher ist es auch schwer zu entscheiden, ob die von einem Bleiamid sich ableitenden Körper an dieser Stelle der Abhandlung ihren richtigen Platz einnehmen. Sie mögen hier in Anbetracht der Stellung des Bleies im periodischen Systeme Erwähnung finden. Es gibt ebenso wie vom Natrium auch vom Blei ein Bleiimidosulfonat[6]) $(OH \cdot Pb)N(SO_3Pb \cdot OH)_2$ und ein von Landsberg[7]) dargestelltes Phtalimidblei, das jedoch nur in ver-

[1]) Franck, Chem.-Ztg. 21, 520.
[2]) Chem. News. 68, 163.
[3]) Compt. rend. 82, 1195.
[4]) Ann. 113, 362.
[5]) Journ. Americ. Chem. Soc. 20, 843.
[6]) Berglund. Ber. 9, 252.
[7]) Ann. 215, 181.

schiedenen Mischungsverhältnissen mit Phtalimid isoliert werden konnte und deshalb durch die allgemeine Formel

$$a\left[Pb(N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4)_2\right] + b\left[HN\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4\right] + c\,H_2O$$

zum Ausdruck kommt. Ein nach Bley [1]) existierendes Stickstoffbleioxyd wird von Stammer [2]) angefochten.

Es folgen jetzt die meist graubraune bis schwarze Pulver darstellenden Nitride der Elememente Vanadin, Niob und Tantal, welche teils Metallglanz besitzen, teils solchen durch Reiben erhalten. Man kennt zwei Vanadinnitride. Ersteres, Vanadinmononitrid VN, entsteht durch Erhitzen von Vanadin in Stickstoff oder von dem aus Ammoniak und Vanadinoxytrichlorid hervorgehenden Produkte im Ammoniakstrome bis zur Weissglut, während sich das zweite, Vanadindinitrid VN_2, durch Sättigen des Vanadinoxytrichlorids mit trocknem Ammoniak und nachfolgendes Erhitzen bildet. Letzteres oxydiert sich bereits bei Luftzutritt unter NH_3-Entwicklung. Diesen zuerst von Uhrlaub dargestellten Verbindungen wurde ihre richtige Formel von Roscoe zuerteilt [3]). Für Niobnitrid NbN, das nur bei sehr hoher Temperatur entsteht, gibt es zwei Darstellungsmethoden, einmal aus Nioboxyd und dann aus Nioboxychlorid und trocknem Ammoniak. Wird aber Natriumniobat im Graphittiegel auf 1200 ° erhitzt, so resultiert eine Verbindung 3 NbC · 2 NbN, also ein Kohlenstoffstickstoffniob, ähnlich wie Titancyannitrid, das sich nach Deville [4]) in bronzefarbenen Prismen, nach Joly [5]) in grauvioletten langen Nadeln krystallisiert vorfindet. Wahrscheinlich liegt ein aus Kohlenstoff- und Stickstoffniob bestehendes Produkt vor. Im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Nitriden entsteht Tantalnitrid Ta_3N_5 schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Absorption von Ammoniak durch Tantal-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 23 u. 50, 380.
[2]) Ann. 70, 296.
[3]) Dammers Handb. d. anorg. Chem. III, 717.
[4]) Compt. rend. 66, 183.
[5]) Bull. de la soc. chim. [2] 25, 506.

chlorid. Dieses Produkt geht beim Erhitzen in einer trocknen Ammoniakatmosphäre in eine amorphe, ockergelbe Masse über, die bei noch grösserer Wärmezufuhr eine Umwandlung in das schwarze, pulverförmige TaN erfährt[1]).

Von den nun folgenden Metallen der Chromgruppe, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran und Mangan, bilden alle hieher gehörige Nitride und zwar jedes mindestens zwei von verschiedener Zusammensetzung.

Das gleiche Chromnitrid von der Formel CrN erhielten einerseits Briegleb und Geuther[2]) durch Weissglühen des Metalles in Stickstoff, andrerseits Schrötter[3]) durch Erhitzen des Chromchlorids in einer Ammoniakatmosphäre als amorphes, braunes bis schwarzes Pulver. Aehnlich wie man vom Calcium aus mit Hilfe von Bornitrid durch einen Austausch des Stickstoffes zu Calciumnitrid gelangt, ist hier eine Reaktion bekannt, die durch Einwirkung von Magnesiumnitrid auf Chromchlorid infolge eines Austausches von Chlor gegen Stickstoff zu Chromnitrid führt[4]):

$$2\ CrCl_3 + Mg_3N_2 = 3\ MgCl_2 + 2\ CrN.$$

Nach den neuesten Versuchen von Férée[5]) gibt das durch Destillation des Chromamalgams gewonnene pyrophorische Chrom schon bei gelindem Erhitzen im Stickstoffstrome das Nitrid CrN, dessen Bildung auch bei der Einwirkung von Ammoniak oder Stickoxyd auf derartiges Chrom beobachtet wurde. Uhrlaub[6]) hat vor Jahren CrN in Ammoniakgas geglüht und ist so zu einem zweiten, dem ersten im Aussehen sehr ähnlichen Nitrid der Konstitution Cr_3N_2 gelangt. Neuere Untersuchungsangaben über letzteres finden sich keine.

Je nach der dabei angewandten Temperatur resultieren beim Behandeln von Molybdänchlorid mit trocknem Ammoniak

[1]) Joly, Compt. rend. 82, 1195.
[2]) Ann. 123, 239.
[3]) Ann. 37, 148.
[4]) Smits, Rec. de trav. chim. de Pays-Bas 15, 135.
[5]) Bull de la soc. chim. [3], 25, 618.
[6]) Verb. einiger Metalle mit Stickst., Göttingen 1859.

verschiedene Molybdänstickstoffverbindungen [1]) und zwar bei schwachem Erwärmen

$$Mo_5N_{10}H_4 = 4\ MoN_2 + Mo(NH_2)_2,$$

bei schwacher Glühhitze

$$Mo_9N_{10}H_4 = 4\ Mo_2N_2 + Mo(NH_2)_2$$

und bei lebhafter Glühhitze Mo_3N_2.

Alle entwickeln sie beim Erwärmen unter Luftzutritt Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Molybdäntrioxyd. Merkwürdige braune Produkte ergeben sich, wie die Arbeiten von Fleck und Smith [2]) zeigen, wenn man in Chloroform, in dem sich Molybdänoxychlorid MoO_2Cl_2 suspendiert vorfindet, Ammoniak unter Kühlung einleitet und den entstehenden Niederschlag mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser von den Verfassern Molybdänylmonamid genannte Körper hat die Zusammensetzung $O_2Mo\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ · Aethylamin wirkt wie Ammoniak unter denselben Bedingungen auf MoO_2Cl_2 ein und scheidet ein Molybdänylaethylamid

$$O_2Mo\begin{matrix}OH\\NH\ -C_2H_5\end{matrix}$$

aus.

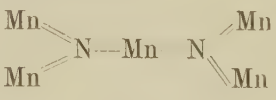
In dieser Reihe geht das Wolfram die mannigfaltigsten Stickstoffverbindungen ein. Einem Triwolframnitrid W_3N_2 [3]), das aus Wolframchlorid und Ammoniak bei höherer Temparatur entsteht, gesellt sich ein aus dem Oxychlorid $WOCl_4$ oder Chlorid WCl_6 und NH_3 gewonnenes Nitrid W_2N_3 [4]), ein halbmetallisches Pulver, hinzu. Nach Wöhler [5]) ist das bei der Reaktion zwischen Wolframchlorid und Ammoniak hervorgehende Hauptprodukt ein Wolframnitridamid, dem die Formel $W_3N_6H_4$ zukommt. Dieses soll wieder durch gelindes Erwärmen in Wasserstoff in eine Verbindung $W_3N_4H_4$ über-

[1]) Uhrlaub, Poggend. Ann. 101, 605.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 7, 351.
[3]) Uhrlaub, Verb. einiger Metalle mit Stickst., Göttingen 1859.
[4]) Rideal, Journ. of the Chem. Soc. 1889. 41.
[5]) Ann. 73, 198.

gehen. Wolframsäureanhydrid reagiert beim Erhitzen ebenfalls mit Ammoniak. Wirkt derselbe in Form von Chlorammonium darauf ein, so ensteht das Rideal'sche [1]) Wolframnitridoxyd, $WN_2 \cdot WO_3$, dem sich ein Wolframnitridamidoxyd zur Seite stellt, das sich durch die Einwirkung von gasförmigen Ammoniak bildet und nach Wöhler die Formel $W_7N_8H_4O_4$, nach Rideal diejenige $W_5N_6H_3O_5$ besitzt. Aehnliche schwarze Körper sind ferner aus Wolframdioxyd und durch Glühen von Kaliumwolframat mit Salmiak darstellbar [2]).

Uran zeigt, wie Moissan [3]) berichtet, eine grosse Affinität zu Stickstoff. Daher müsse bei Darstellung des Uranmetalles im elektrischen Ofen die Gegenwart von Stickstoff vermieden werden. Wird das durch Erhitzen von Urantetrachlorid in Ammoniak erhaltene Produkt mit Salmiak im NH_3-Strome geglüht, so geht ein graues bis schwarzes Stickstoffuran U_3N_4 hervor [4]), während Uranylchlorid, UO_2Cl_2, unter ähnlichen Umständen ein Uranoxynitrid $U_{11}N_5O_{25}$ in Form einer schwarzen Masse liefert [5]).

Ueber die Stickstoffverbindungen des Mangans haben wir durch Prelinger [6]) Aufklärung erhalten. Dieser gelangte durch Einwirkung von Stickstoff einerseits und von trocknem Ammoniak andrerseits auf Mangan in Pulverform oder als Amalgam zu zwei verschiedenen Nitriden. Im ersten Falle wurde ein matt metallisch glänzender, Mangannitrür betitelter Körper Mn_5N_2, im zweiten ein Mangannitrid von lebhafterem Metallglanze und der Zusammensetzung Mn_3N_2 gewonnen. Prelinger nimmt beim Nitrür fünfwertigen Stickstoff an und konstituiert es folgendermassen



[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1889. 41.
[2]) Poggend. Ann. 2, 347.
[3]) Compt. rend. 122, 1088.
[4]) Uhrlaub, Verb. einiger Metalle mit Stickst., Göttingen 1859.
[5]) Smith und Mathews, Journ. Americ. Chem. Soc. 17, 686.
[6]) Monatshefte f. Chem. 15, 391.

beim Nitrid dagegen dreiwertigen, wie aus der Strukturformel

$$Mn{=}N{-}Mn{-}N{=}Mn$$

zu ersehen ist. Mn_3N_2 geht durch Glühen in Stickstoff in Mn_5N_2 über und umgekehrt Mn_5N_2 in Mn_3N_2 durch Erhitzen im Ammoniakstrome, also sind diese Nitride leicht in einander umwandelbar. Auch durch Glühen von Mangan an der Luft entstehen Mangannitride.

Es reihen sich nun noch als letztes Glied dieses Abschnittes die Stickstoffverbindungen der der Eisengruppe angehörigen Metalle, Eisen, Kobalt und Nickel, an. Rogostadius [1]) fand beim Glühen von durch Reduktion erhaltenem Eisen in einer Ammoniakatmosphäre ein graues bis weisses Nitrid Fe_5N_2. Dieselbe Beobachtung machte Frémy [2]). Stahlschmidt [3]) erhitzte Eisenchlorür in Ammoniakgas bis zu einer Temperatur, bei der Salmiak sublimiert, und erhielt graue Blättchen von der Zusammensetzung Fe_2N. Dieses Nitrid wurde von Fowler [4]) vor kurzer Zeit erst näher beschrieben. Er sagt, Fe_2N bilde sich durch Einwirkung von Ammoniak einmal auf fein verteiltes Eisen, dann auf Eisenchlorür oder Eisenbromür und endlich auf Eisenamalgam, jedoch sei die erste Methode die vorteilhafteste. Alle Eisennitride zersetzen sich beim Erwärmen an der Luft unter Stickstoffabgabe.

Ein eigentliches Nitrid des Kobalts ist nicht bekannt, doch erwähnt Edme [5]), dass dieses Metall in der Glühhitze geringe Mengen von Stickstoff aufzunehmen vermag.

Wie man das Chromnitrid CrN auch mit Hilfe von Magnesiumnitrid aus Chromchlorid darstellen kann, so ist das Nickelnitrid Ni_3N_2 allein nach dieser Austauschreaktion zugänglich [6]). Es entsteht aus dem Chlorür nach der Gleichung

$$3\ NiCl_2 + Mg_3N_2 = 3\ MgCl_3 + Ni_3N_2$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 86, 307.
[2]) Compt. rend. 52, 321.
[3]) Poggend. Ann. 125, 37.
[4]) Proceed. Chem. Soc. 16, 209.
[5]) Compt. rend. 109, 304.
[6]) Smits, Rec. de trav. chim. de Pays-Bas 15, 135.

in Form eines schwarzen, in Säuren löslichen Produktes. Eisenchlorür, Eisenchlorid und Kobaltchlorür reagieren zwar auch mit Magnesiumnitrid, liefern aber dabei stickstofffreie Verbindungen.

Das verschiedene Verhalten aller dieser im ersten Teile behandelten Metallstickstoffverbindungen gegenüber Wasser hängt, wie Hofmann [1]) erklärt, ab von der Bildungstendenz der Oxyde. Denn die Metalle der Nitride der ersten Unterabteilung, die sich leicht und unter starker Energieentwicklung oxydieren, können zwar bei hoher Temperatur Stickstoff aufnehmen unter Bildung von Nitriden, diese aber erfahren durch Wasser eine Zersetzung in Oxyd und Ammoniak, weil bei jenen Metallen das Bestreben zur Sauerstoffbindung weit grösser ist als das zur Stickstoffbindung. Dagegen muss bei den Metallen der wasserbeständigen Nitride die Affinität zum Stickstoff die zum Sauerstoff überwiegen. Das Metall des als Uebergangsglied von der ersten zur zweiten Unterabteilung erwähnten Aluminiumnitrids wird daher ziemlich gleich feste Bindungen mit Stickstoff und mit Sauerstoff eingehen.

Die im zweiten Teile dieser Abhandlung zu besprechenden Metallstickstoffverbindungen, welche beim Behandeln der Metalloxyde mit wässerigem oder trocknem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur hervorgehen, indem der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff des Ammoniaks sich zu Wasser vereinigen und der Stickstoff mit dem Metall in Bindung tritt, also gerade auf die entgegengesetzte Weise wie die wasserunbeständigen Nitride des ersten Teiles, umfassen verhältnismässig nur wenige Metalle und zwar die der Kupfergruppe, Kupfer, Silber und Gold, dann das Quecksilber und endlich von den Platinmetallen nur das Osmium. Im weiteren Gegensatze zu denjenigen des ersten Teiles besitzen diese Nitride alle mehr oder weniger starke explosive Eigenschaften.

Das zuerst zu erwähnende Kupfernitrid, dem wahrscheinlich die Formel Cu_6N_2 zukommt, bildet gewissermassen ein Uebergangsglied vom ersten zum zweiten Teile, weil das

[1]) Chem. Zeitschrift 1, 213.

über Kupferoxyd geleitete, trockne Ammoniakgas mit demselben nicht wie mit allen folgenden Metalloxyden bei gewöhnlicher, sondern nur bei erhöhter Temperatur reagiert, wie ja alle Metallstickstoffverbindungen des ersten Teiles auch nur unter Wärmezufuhr entstehen. Schrötter[1]) wendete eine Temperatur von 250° an und erhielt so ein grünschwarzes, pulverförmiges Kupfernitrid, das Berzelius[2]) durch Reinigen mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammoniumcarbonat in ein dunkelgraues umwandelte, welches schon bei niedriger Temperatur unter Verpuffung in seine Elemente zerfällt. Nach Warren[3]) bildet sich ein amorphes, grünes Stickstoffkupfer auch bei Einwirkung von Ammoniak auf gelinde erwärmtes Kupfer. Durch Säuren erfährt das Kupfernitrid eine Zersetzung. Das sich von einem Kupferamid $Cu(NH_2)_2$ als Substitutionsprodukt ableitende

Phtalimidkupfer $Cu\left[N\begin{<}\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4\right]_2 + 2\,H_2O$

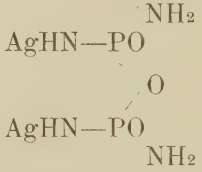
und Succinimidkupfer $Cu\left[N\begin{<}\begin{matrix}CO—CH_2\\ \\ CO—CH_2\end{matrix}\end{>}\right]_2$

wurde von Landsberg[4]) dargestellt und untersucht.

Wird das durch Fällen mit Kalkwasser gewonnene Silberoxyd mit konzentriertem Ammoniak übergossen, so entsteht momentan das bekannte schwarze Berthollet'sche Knallsilber[5]). Raschig[6]), der es auf seine Zusammensetzung untersuchte, fand, dass es in den meisten Fällen dem Silbernitrid Ag_3N, seltener dem Silberimid Ag_2NH entspricht. Er beschreibt ferner noch eine Darstellungsweise, die durch Stehenlassen einer Silberoxydlösung in konzentriertem Ammoniak an der Luft oder Erwärmen einer solchen auf dem Wasserbade zu einem mitunter krystallisiertem Knallsilber führt, welches selbst

[1]) Ann. 37, 136.
[2]) Berzel. Journ. 21, 88.
[3]) Chem. News 55, 105.
[4]) Ann. 215, 181 u. 200.
[5]) Crells Chem. Ann. 1788. 2, 390.
[6]) Ann. 233, 93.

schon in der Entstehungsflüssigkeit explosiven Charakter äussert. Wenngleich das Silber kein Amid der Formel $AgNH_2$ bildet, so offenbart es doch in den vielen sich davon ableitenden Mono- und Disubstitutionsprodukten seine enge Beziehung zu den Alkalimetallen, von denen sich ebenfalls, wie ja gezeigt wurde, eine grosse Anzahl derselben herstellen lässt. Als durch anorganische Reste substituierte Silberamide mögen das von Gladstone [1]) entdeckte basische triamidopyrophosphorsaure Silber



und das basische tetraamidotetraphosphorsaure Silber

angeführt werden. Beide sind von gelber Farbe und durch Einwirkung von ammoniakhaltiger Silbernitratlösung auf das neutrale Salz oder die freie Säure darstellbar. Hierher gehört weiter das weisse, krystallinische Silberimidosulfonat $AgN(SO_3Ag)_2$. Eigentlich sind nach Berglund [2]) alle diese Metallimidosulfonate als basische zu bezeichnen, indem er zwei Reihen von Salzen unterscheidet:

Neutrale Salze von der Formel $HN[SO_3R]_2$
und basische Salze von der Formel $RN[SO_3R]_2$,

wobei mit R ein einwertiges Metallatom gemeint ist. Es folgen jetzt noch einige organisch substituierte Silberamide wie

Silberacetamid $AgNH \cdot CO \cdot CH_3$
und Silberbenzamid $AgNH \cdot CO \cdot C_6H_5$ [3]),

[1]) Journ. of the Chem. Soc. [2] 4, 1 u. 6, 261.
[2]) Ber. 9, 252.
[3]) Tafel u. Enoch, Ber. 23, 104.

ferner Landsbergs [1])

Phtalimidsilber $AgN\begin{<}{l}CO\\CO\end{>}C_6H_4$

und Succinimidsilber $AgN\begin{<}{l}CO—CH_2\\CO—CH_2\end{>}$

Die sich dem Silbernitrid anschliessenden Goldstickstoffverbindungen erweisen sich in ihrer Konstitution als am kompliziertesten von sämtlichen Metallnitriden. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass das Gold in diesen sowohl als einwertig, als auch als dreiwertig angenommen werden kann, abgesehen von der Schwierigkeit, die mit der Untersuchung dieser infolge ihrer grossen Explosibilität verbunden ist. Das schon im Mittelalter dem Basilius Valentinus bekannte Knallgold, über dessen Zusammensetzung in der darauf folgenden Zeit die verschiedensten Meinungen auftauchten, wurde erst von Dumas [2]) genauer untersucht. Es entsteht durch Behandeln von Goldoxyd mit Ammoniak als grünes oder braungelbes Pulver. Seiner Zusammensetzung nach kann es mit einwertigem Gold als ein

Auroamidoamid $AuNH \cdot NH_2 + 3\ H_2O$

oder mit dreiwertigem Gold als ein

Auriimidoamin $Au\begin{<}{l}NH\\NH_2\end{>} + 3\ H_2O$

angesehen werden. Zu der letzteren Formulierung führen hauptsächlich die Arbeiten von Raschig [3]), welcher beim Zusatz von wenig Ammoniak zu einer Goldchloridlösung erst ein gelbes Auriimidochlorid $Au\begin{<}{l}NH\\Cl\end{>}$ erhält, das bei weiterer Einwirkung von Ammoniak in Knallgold übergeht nach der Gleichung

$$Au\begin{<}{l}NH\\Cl\end{>} + 2\ NH_3 = Au\begin{<}{l}NH\\NH_2\end{>} + NH_4Cl$$

[1]) Ann. 215, 181 u. 200.

[2]) Ann. chim. et phys. 44, 167.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 235, 341.

Wird in Wasser verteiltes Goldoxyd mit konzentriertem Ammoniak versetzt, so geht ein wasserhaltiges, tiefschwarzes Pulver der Konstitution $Au_3N + NH_3$, Sesquiauroamin [1]) genannt, hervor, dem im Gegensatz zu allen übrigen Goldstickstoffverbindungen die explosive Natur fehlt. Es soll durch Kochen mit Wasser unter Verlust des einen Moleküls Ammoniak in das explosive Triauroamin NAu_3 übergeführt werden können. Die von Raschig [2]) beschriebenen schwarzen Verbindungen

Sesquiaurylamin $N[AuO]_3 + NH_3$

und Triaurylamin $N[AuO]_3$

werden analog wie die beiden vorhergehenden aus Auroaurihydroxyd gewonnen, letztere aus ersterer durch Kochen mit Wasser. Von einem Goldstickstoff, dessen Zusammensetzung nicht angegeben ist, spricht Grove [3]), zu dem er bei der Elektrolyse eines Lösungsgemisches von Goldchlorid und Salmiak in Form eines schwarzen Körpers gelangte.

Hinsichtlich der Konstitution der Quecksilberstickstoffverbindungen bestehen die verschiedenartigsten Anschauungen, indem z. B. manche derselben von den einen als Mercuro- und von den anderen als Mercuriverbindungen angesehen werden, die einen wiederum bevorzugen eine kompliziertere und die anderen eine einfachere Formel für den oder jenen dieser Körper. Aus den neuesten Arbeiten von Hofmann und Marburg [4]) ergibt sich, dass aus Quecksilberoxyd und Ammoniak nur drei Verbindungen entstehen können: erstens die bekannte Millon'sche Base $(HOHg)_2NH_2OH$, zweitens das Oxydimercuriammoniumhydroxyd OHg_2NH_2OH und drittens das explosive Dimercuriammoniumhydroxyd Hg_2NOH, also nur Ammoniumverbindungen mit fünfwertigem Stickstoff, die mithin nicht in diese Abhandlung gehören. Ein Quecksilbernitrid N_2Hg_3 konnte von ihnen nicht dargestellt werden. Dagegen wird ein solches als lederbraunes, explosives Pulver

[1]) Figurier, Ann. chim. et phys. [3] 11, 336.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 235, 341.
[3]) Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1023.
[4]) Ann. 305, 191.

von Hirzel[1]) beschrieben, der es durch Leiten von Ammoniakgas über bei 40 bis 50° getrocknetes Quecksilberoxyd unter Erhitzen bis höchstens auf 100°, nach Plantamour[2]) bis auf 150° während 2 bis 3 Stunden, erhält. Diese Darstellungsmethode erinnert an die des Kupfernitrids, doch ist der Unterschied zwischen beiden Metallen vorhanden, dass Kupfer mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reagiert, während Quecksilber in dem Falle Metallammoniumverbindungen gibt. Wie Kupfer- und Silberamid selbst nicht, sondern nur Substitutionsprodukte davon bekannt sind, so existieren auch beim Quecksilber nur Verbindungen, die sich von dem Amid $Hg(NH_2)_2$ ableiten lassen, und das Amid als solches kennt man nicht. Als Mercuriamid, in dem die eine NH_2-Gruppe durch Chlor ersetzt ist, muss nach Hofmann und Marburg[3]) das aus Sublimat und Ammoniak sich bildende sog. unschmelzbare Präzipitat $Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}$ angeführt werden. Hingegen liegt in dem schmelzbaren Präzipitat $Hg(NH_3Cl)$ eine Ammoniumverbindung vor. Weiter sind von den wasserstoffsubstituierten Amiden vor allem die von Berglund[4]) dargestellten Mercuriimidosulfonate zu erwähnen, unter denen man die zahlreichen Salze der Säure

$$Hg\begin{matrix}N\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\\N\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\end{matrix}$$

versteht wie z. B.

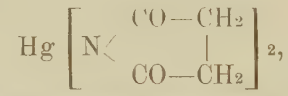
das Kaliumsalz $HgN_2[SO_3K]_4$,
das Natriumsalz $HgN_2[SO_3Na]_4 + 5\,H_2O$.
oder das Strontiumsalz $HgN_2[SO_3]_4Sr_2 + 15H_2O$.

[1]) Jahresber. 1852. 419.
[2]) Ann. 40, 115.
[3]) Ann. 305, 191.
[4]) Ber. 9, 252.

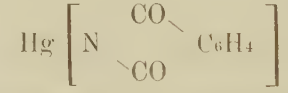
Sie sind grösstenteils basischer Natur und werden aus der freien Säure gewonnen. Aus der ausserordentlichen Fähigkeit des Quecksilbers, mit organischen Resten sich zu vereinigen, lässt sich schon schliessen, dass eine grössere Anzahl organisch substituierter Quecksilberamide vorliegen wird. Dies ist auch der Fall. Quecksilberoxyd reagiert mit wässeriger Acetamidlösung unter Bildung eines Quecksilberacetamids [1])

Ley und Kissel [2]) beschreiben ein Quecksilberbenzamid

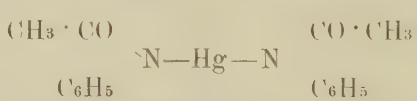
und Quecksilbersuccinimid



während Landsberg [3]) neben letzterem noch ein Phtalimidquecksilber



erwähnt. Bemerkenswert ist auch das durch Schmelzen von Acetanilid mit Quecksilberoxyd erhaltene Quecksilberacetanilid [4]) von der Konstitution



Als Schlussglied dieses Teiles reihen sich den Quecksilbernitriden die unter den Platinmetallen ganz einzeln dastehenden Osmiumstickstoffverbindungen an. Zu diesen sind die Osmiamsäure und ihre Salze zu rechnen, welch letztere,

[1]) Markownikow, Jahresber. 1863, 325.

[2]) Ber. 32, 1358.

[3]) Ann. 215, 181 u. 200.

[4]) Pfaff u. Oppenheim, Ber. 7, 624.

von Fritzsche und Struve[1]) 1867 entdeckt und auch Salze der Osman-Osmiumsäure genannt, durch Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd entstehen. Es wurde dem Kaliumsalze der Osmiamsäure, dem Kaliumosmiamat, von den Entdeckern die Formel $Os_2N_2O_5K_2$ beigelegt, gegen welche sich aber Gerhardt[2]) aussprach, indem er darauf hinwies, dass bei der oben angeführten Darstellungsweise eine Sauerstoffentwicklung nicht zu beobachten ist, die sich bei der Bildung eines Körpers von jener Konstitution zeigen müsste gemäss der Gleichung

$$2\,OsO_4 + 2\,NH_3 + 2\,KOH = Os_2N_2O_5K_2 + O + 4\,H_2O.$$

Unter Berücksichtigung dieser Gründe und des richtigen Atomgewichtes für Osmium kam Joly durch die Resultate seiner zahlreichen Kalium- und Stickstoffanalysen im Kaliumosmiamat zu dem Schluss, dass den osmiamsauren Salzen wahrscheinlich die Formel $OsNO_3R$ zukommt. Daraufhin konstituierte er die Osmiamate analog den von ihm eingehend untersuchten Nitrosorutheniumverbindungen als Nitrosoosmiumkörper folgendermassen:

$$O = Os \begin{matrix} NO \\ OR \end{matrix}$$

Einen Beweis für die Richtigkeit der von Joly für die Osmiamate gefundenen Zusammensetzung $OsNO_3R$ hat Brizard[3]) durch seine exakten analytischen Bestimmungen erbracht, welcher auch bezüglich der Konstitutionsformel derselben der Ansicht von Joly beistimmt.

Wie sehr auch zur Annahme des Nitrososchemas für die Osmiamate die dann bestehende schöne Analogie zwischen entsprechenden Verbindungsformen des Osmiums, Rutheniums und Eisens verleitet, so sprechen doch schon die auf experimentellem Wege gefundenen und in der chemischen Literatur niedergelegten Thatsachen gegen dieselbe. Solche sind die ungemein leichte Bildung der osmiamsauren Salze bei der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 97.

[2]) Journ. de Pharm. 5e série, 12, 304.

[3]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 369.

Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd, ferner die Eigenschaft des Kaliumosmiamates, beim Erhitzen Stickstoff in freier Form abzugeben, ohne Sauerstoff zu verlieren [1]), was sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$OsNO_3K = N + OsO_3K$$

Durch Untersuchungen nun der beim Behandeln von osmiamsaurem Kalium mit Salzsäure erhaltenen Produkte, dessen Resultate im experimentellen Teile dieser Arbeit aufgezeichnet sind, ist Verfasser auch zu einer ganz anderen Anschauung über die Konstitutionsformel der Osmiamate gelangt. Es wird schon von Fritzsche und Struve [2]) erwähnt, dass bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf osmiamsaures Kalium rote Verbindungen entstehen, die, wie man fernerhin stets der Meinung gewesen ist, hauptsächlich aus Kaliumosmiumtrichlorid $(OsCl_6)K_3$ beständen, welches sich ja auch bei längerem Einwirken der Salzsäure thatsächlich bildet. Auch Brizard [3]) teilt diese Ansicht, jedoch ebenfalls wie Fritzsche und Struve irrtümlicherweise, denn dieser roten Verbindung kommt eine völlig andere Zusammensetzung zu.

Das bei nicht zu langer Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumosmiamat unter gleichzeitiger energischer Chlorentwicklung sich bildende rote, krystallinische Salz gibt, nachdem es durch Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure aus seiner konzentrierten, kirschroten, wässerigen Lösung vollständig gereinigt worden ist, bei seiner Analyse Werte, gemäss denen auf ein Atom Osmium ein Atom Stickstoff, fünf Atome Chlor und zwei Atome Kalium kommen. Dabei stimmen die Analysen so gut auf die Zusammensetzung $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]K_2$, dass das Vorhandensein von Sauerstoff in dieser Verbindung

[1]) Joly, Compt. rend. 122, 1142.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 102.
[3]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 375.

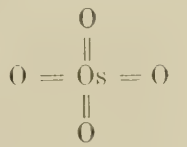
gänzlich ausgeschlossen ist. Als Bildungsgleichung für den neuen Körper muss man nachstehende annehmen:

$$(OsNO_3)K + 7\ HCl = 3\ H_2O + Cl_2 + (OsNCl_5)HK,$$
$$2\ (OsNCl_5)HK = (OsNCl_5)K_2 + (OsNCl_5)H_2.$$

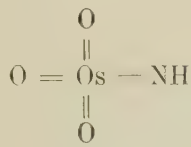
Da sich nach dieser Formulierung auch die freie Säure $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]H_2$ bildet und in der Lösung vorhanden sein muss, so kann man, wie sich voraussehen liess, durch Zusatz von Kaliumchlorid zu der abfiltrierten Mutterlauge des neuen roten Dikaliumsalzes noch mehr desselben gewinnen. Auf die gleiche Weise sind aus der Mutterlauge auch andere Salze erhältlich. Es wurde so das Ammonium-, Rubidium- und Caesiumsalz dargestellt, welche alle der allgemeinen Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]R_2$ entsprechen. Es soll ihnen deshalb der Name „Nitrilopentachloroosmiumsaure Salze“ beigelegt werden. Aus ihrer Bildungsweise aus den osmiamsauren Salzen lässt sich deutlich ersehen, dass bei derselben eine Verwandlung der Stickoxydgruppe in Stickstoff unmöglich eintreten kann. Daher ist es notwendig anzunehmen, dass auch in der Osmiamsäure und ihren Salzen der Stickstoff sauerstofffrei an das Osmium gebunden ist. Fasst man jetzt unter Beachtung dieser Ableitung die Bildungsgleichung der Osmiamate

$$OsO_4 + NH_3 + KOH = 2\ H_2O + (OsO_3N)K$$

ins Auge, so gelangt man zu der Anschauung, dass zwischen dem Osmiumtetroxyd und der Osmiamsäure Beziehungen wie zwischen einer Keto- und Imidoverbindung bestehen müssen, die folgende Formeln veranschaulichen:

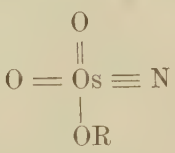


Osmiumtetroxyd.
(Ketoverbindung).



Osmiamsäure.
(Imidoverbindung).

Aus zahlreichen analogen Fällen, wo die Salze tautomer zu der freien Säure konstituiert sind, lässt sich schliessen, dass den Salzen der Osmiamsäure die tautomere Formel



zukommt.

Nach alledem ist also die Osmiamsäure, welche man allerdings nur als hellgelbe Lösung in verdünntem Zustande kennt[1]), ein Metallimid, während die Salze derselben als Osmiumnitride zu betrachten sind. Die aus den Osmiamaten durch Salzsäure entstehenden nitrilopentachloroosmiumsauren Salze $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] R_2$ sind ebenfalls Nitride, die jedoch die den osmiamsauren Salzen, besonders dem Silbersalze, eigene Explosibilität verloren haben.

Bei gleicher Behandlung des Kaliumosmiamates mit Bromwasserstoffsäure ist Verfasser zu entsprechenden Salzen einer analogen Bromreihe gelangt, die durch die allgemeine Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] R_2$ zum Ausdruck kommen und „Nitrilopentabromoosmiumsaure Salze“ genannt werden sollen. Das erste Glied dieser Reihe, die Kaliumverbindung, weicht insofern von den übrigen Salzen etwas ab, als es ein Molekül Bromkalium weniger in sich vereinigt, als der allgemeinen Formel entspricht. In dem deshalb als nitrilotetrabromoosmiumsaures Kalium bezeichneten Körper $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_4 \end{matrix}\right] K + 2\,H_2O$ hat sich aber trotz des Austrittes von einem Molekül KBr an der Wertigkeit des Osmiums nichts geändert. Man kann für dieses Kaliumsalz folgende Bildungsgleichung aufstellen:

[1]) Fritzsche u. Struve, Petersb. Acad. Bull. 6, 81.

$(OsO_3N)K + 7\ HBr = (OsNBr_5)KH + Br_2 + 3\ H_2O$,
$2\ (OsNBr_5)KH = (OsNBr_5)H_2 + (OsNBr_4)K + KBr$.

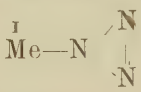
Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Kaliumosmiamat erhielt Brizard [1]) eine von den nitrilopentachloroosmiumsauren Salzen verschiedene Kaliumverbindung von der Formel $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]K_2$ und $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]K_2 + HCl$, also ein Osmiumamid, das Verfasser in einer wasserhaltigen Form, $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right]K_2 + {}^1/_2\ H_2O$, durch Reduktion von Kaliumnitrilopentachloroosmat mit Zinnchlorür und Salzsäure darstellte. Auf dieselbe Weise konnte Verfasser auch aus dem nitrilopentachloroosmiumsauren Ammonium ein amidopentachloroosmiumsaures Ammon von der Konstitution $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2 + {}^1/_2\ H_2O$ gewinnen, während er durch die direkte, von Brizard angegebene Reduktion des Kaliumosmiamates nur zu komplizierteren Osmiumamidoverbindungen gelangte.

Es ist vielleicht noch von Interesse, auf die verschiedene Wertigkeit des Osmiums in den Stickstoffosmiumkörpern aufmerksam zu machen, das in den Osmiamaten, ebenso wie im Osmiumtetroxyd, als achtwertig auftritt, beim Behandeln derselben mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in den Chloro- und Bromosalzen sechswertig und durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf letztere in den Amidoverbindungen vierwertig wird. Mit der Abnahme der Wertigkeit des Osmiums scheint auch die Explosibilität und Zersetzlichkeit dieser Verbindungen geringer zu werden, denn die ersten sind mehr oder weniger explosiver Natur, die zweiten sind zwar nicht explosiv, aber leicht zersetzlich und die dritter Art sind weder explosiv noch von besonders leichter Zersetzlichkeit.

Der zahlreichen Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, in welchen ja wie in den Nitriden Stickstoff direkt mit Metall

[1]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 375.

in Bindung steht, wurde in dieser Abhandlung keine Erwähnung gethan, da ihre Konstitution als Metallacide



völlig aufgeklärt ist. Auch wurde den isocyansauren Salzen und Isocyaniden als substituierten Metallamiden von der Formulierung $\overset{I}{Me}—N=C=O$ und $\overset{I}{Me}—N=C$ hier kein Platz eingeräumt, da es in den meisten Fällen unentschieden ist, ob diese Verbindungen in der Isoform oder in der Form des gewöhnlichen Cyanats resp. Cyanids vorliegen.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt für die vorliegenden Untersuchungen diente das von Fritzsche und Struve [1]) 1867 entdeckte Kaliumsalz der Osmiamsäure. Die Darstellung dieses Salzes erfolgte auf eine nur wenig von der Jolys [2]) abweichende Weise nach der Bildungsgleichung

$$OsO_4 + KOH + NH_3 = OsO_3NK + 2H_2O.$$

50 g Osmiumtetroxyd wurden in einem Becherglase mit 50 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 50 ccm Wasser, versetzt. Die sich dabei ergebende dunkelbraun gefärbte, dickflüssige Lösung schied nach kurzem Stehen einen dunkelbraunen Krystallbrei aus. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade auf 40° C erwärmt und demselben allmählich 40 ccm Ammoniak hinzugefügt. Unter Aufbrausen der Flüssigkeit und Steigen der Temperatur auf ca. 70° C nahm die Lösung eine gelbe Farbe an, indem sich zugleich ein schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag von osmiamsaurem Kalium abschied. Letzterer wurde nach dem Erkalten abgesaugt, zwei- bis dreimal mit Eiswasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde sich selbst überlassen und lieferte nach langem Stehen auch noch eine kleine Menge hellgelber Krystalle. Die gesamte Ausbeute an Kaliumosmiamat kam der theoretischen nahezu gleich.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 97.
[2]) Compt. rend. 112, 1442.

Chloro-Reihe.

Nitrilopentachloroosmiumsaures Kalium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2.$$

Fügt man zu osmiamsaurem Kalium konzentrierte Salzsäure, so tritt unter lebhafter Entwicklung von Chlor und gelinder Erwärmung intensive Rotfärbung der Substanz und der darüber stehenden Salzsäure ein. Letztere färbt sich nach kurzer Zeit rotbraun. Nach längerem Stehen nehmen sowohl der rote Körper als auch die darüberstehende salzsaure Lösung infolge von Zersetzung braune Farbe an, indem sich Osmiumtetroxyd entwickelt, das leicht an seinem stechenden Geruch zu erkennen ist. Daher ist es notwendig, die konzentrierte Salzsäure nur eine gewisse Zeit auf das Kaliumosmiamat einwirken zu lassen.

Es werden, um diesen roten Körper rein zu erhalten, Portionen von einem Gramm fein pulverisiertem osmiamsauren Kalium in kleinen Kölbchen mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure überschichtet und nach erfolgter Wasserkühlung unter zeitweisem Umschütteln etwa eine halbe Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist keine Gasentwicklung mehr zu bemerken und der rote Niederschlag wird nun mit Hilfe der Saugpumpe abgezogen und mehrmals mit der Mutterlauge ausgewaschen. Zur vollständigen Reinigung des so gewonnenen Körpers wird derselbe in sehr wenig Wasser gelöst, filtriert und aus dem Filtrat mit sehr wenig konzentrierter Salzsäure wieder ausgefällt. Man vermeide es, zur Bereitung der wässerigen Lösung mehr Wasser, als nötig ist, anzuwenden, weil sonst ein Zurückgewinnen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure unmöglich wird. Das Ausfallen des Körpers geht nicht augenblicklich vor sich, sondern erfolgt ganz allmählich, besonders beim Umrühren, und ist erst nach etwa einer halben Stunde beendet. Der so erhaltene krystallinische, braunrote Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon ge-

trocknet. Seine Ausbeuten wechseln bei Verarbeitung von einem Gramm Kaliumosmiamat zwischen 0,3 g und 0,4 g. Bei zur Darstellung angewandten Portionen von 2 g, 3 g oder mehr osmiamsaurem Kalium zeigen sich stets geringere Ausbeuten als bei grammweiser Verarbeitung. Ferner wendet man das Kaliumosmiamat deshalb in möglichst feingepulverter Form an, um eine nicht längere als halbstündige Umwandlungsdauer zu erzielen und damit eine Zersetzung zu verhüten.

Die Analyse dieses so gewonnenen Körpers ergab nach vollständigem Trocknen desselben im Chlorcalciumexsiccator folgende Werte:

I. 0,4389 g Substanz gaben 0,1925 g Os = 43,86% Os.
II. 0,1772 g Substanz gaben 0,0734 g Os = 41,42% Os.
III. 0,1556 g Substanz gaben 0,0636 g Os = 40,87% Os.
IV. 0,3673 g Substanz gaben 0,1524 g Os = 41,49% Os.

I. 0,1375 g Substanz gaben nach Dumas bei 17° C und 722,5 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 4,55 ccm N = 3,64% N.
II. 0,2625 g Substanz gaben nach Dumas bei 19,5° C und 727 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 7,6 ccm N = 3,17% N.
III. 0,2199 g Substanz gaben nach Dumas bei 23,5° C und 723 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 6,8 ccm N = 3,30% N.

I. 0,1321 g Substanz gaben nach Carius 0,2094 g AgCl = 39,14% Cl.
II. 0,1260 g Substanz gaben nach Carius 0,1964 g AgCl = 38,54% Cl.
III. 0,1660 g Substanz gaben nach Carius 0,2599 g AgCl = 38,71% Cl.

I. 0,4389 g Substanz gaben 0,1358 g KCl = 16,22% K.
II. 0,1772 g Substanz gaben 0,0590 g KCl = 17,47% K.
III. 0,1556 g Substanz gaben 0,0562 g KCl = 18,95% K.
IV. 0,3673 g Substanz gaben 0,1201 g KCl = 17,16% K.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis

$$Os : N : Cl : K = 1 : 1 : 5 : 2$$

und kommt dem Körper somit folgende Formel zu:

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2.$$

Dass dieser Substanz, die als Salz der Säure von der Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] H_2$, worin die beiden Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sind, anzusehen ist, nicht die Formel $\left[\begin{matrix} NO \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$, analog z. B. dem Nitroprussidkalium $\left[\begin{matrix} NO \\ Fe \\ Cy_5 \end{matrix}\right] K_2$, zukommt, zeigen die aus dieser berechneten Werte für Osmium = 40,08% und für Chlor = 37,19%, womit die Analysenresultate nicht übereinstimmen.

Berechnet für $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$:		Gefunden:			
Os	41,47 %	43,86 %	41,42 %	40,87 %	41,49 %
N	3,05 %	3,64 %	3,17 %	3,30 %	—
Cl	38,48 %	39,14 %	38,54 %	38,71 %	—
K	17,00 %	16,22 %	17,47 %	18,95 %	17,16 %

Das nitrilopentachloroosmiumsaure Kalium stellt ein braunrotes, krystallinisches Pulver dar, das sich ausserordentlich leicht in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe löst. Durch Verdunsten der Lösung an der Luft oder im Vacuumexsiccator erhält man es in schönen, rubinroten Krystallen von prismatischer oder mehr kompakter, anscheinend monokliner Form. In verdünnter wässeriger Lösung tritt Zersetzung des Salzes ein, die sich durch eine braune Trübung bemerkbar macht, welche sich nach längerem Stehen als brauner Niederschlag absetzt, während die darüberbefindliche Flüssigkeit farblos wird. Erhitzen beschleunigt diese Zer-

setzung, die auch beim Erwärmen der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen konzentrierten Lösung eintritt. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper langsam mit roter Farbe auf, in verdünnter dagegen sehr schnell und kann in solcher Lösung unzersetzt auf dem Wasserbade eingedampft werden. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist er unlöslich, Aceton wird durch denselben rot gefärbt. Er zeigt weder beim Kochen mit alkalischer Lauge, noch beim Schmelzen mit festem Alkali Ammoniakentwicklung.

Nitrilopentachloroosmiumsaures Ammonium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2.$$

Um dieses Ammoniumsalz darzustellen, wird das bei der Bereitung des Kaliumsalzes zuerst erhaltene rotbraune Filtrat in einer kleinen Krystallisierschale unter beständigem Umrühren mit feingepulvertem Ammoniumchlorid durch allmählichen Zusatz gesättigt, wobei jedoch ein Ueberschuss desselben zu vermeiden ist. Es werden auf das von der Verarbeitung eines Grammes Kaliumosmiamats herrührende Filtrat etwa 0,3 bis 0,4 g Chlorammonium verwendet. Der Salmiak löst sich in dem Filtrat auf, an dessen Stelle sich langsam ein rotbrauner Körper ausscheidet. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen — bis dahin ist die Umsetzung vollständig beendet — hat derselbe sich in Form einer zusammenhängenden Kruste am Boden der Krystallisierschale abgesetzt, worauf er abgesaugt wird. Zur Reinigung wird er wie das Kaliumsalz aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeuten an Ammoniumsalz aus dem einem Gramme Kaliumosmiamat entstammenden Filtrat betragen 0,2 bis 0,3 g.

Die Analyse des exsiccatortrocknen Körpers ergab folgende Werte:

0,1216 g Substanz gaben 0,0550 g Os = 45,23% Os.

0,0996 g Substanz gaben nach Dumas bei 17° C und 728 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

8,7ccm N = 9,70% N.

0,1107 g Substanz gaben nach Carius 0,1888 g AgCl

= 42,19% Cl.

Das sich daraus ergebende Atomverhältnis

Os : N : Cl = 1 : 3 : 5

stimmt auf die Formel

$$\left[\begin{matrix} & N \\ Os & \\ & Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2.$$

Berechnet für $\left[\begin{matrix} & N \\ Os & \\ & Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2$		Gefunden:
Os	45,65 %	45,23 %
N	10,07 %	9,70 %
Cl	42,37 %	42,19 %

Das Ammoniumnitrilopentachloroosmat stellt ein rotbraunviolettes Pulver von unter dem Mikroskope anscheinend krystallinischer Struktur dar. In Wasser löst es sich ebenso leicht wie das Kaliumsalz mit kirschroter Farbe, lässt sich aber daraus nicht umkrystallisieren. In verdünnter wässeriger Lösung zersetzt es sich sehr bald. In Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse in Salzsäure und organischen Lösungsmitteln zeigt es dieselben Eigenschaften wie das Kaliumsalz.

Nitrilopentachloroosmiumsaures Rubidium.

$$\left[\begin{matrix} & N \\ Os & \\ & Cl_5 \end{matrix}\right]Rb_2.$$

Diese Verbindung wird analog dem Ammoniumsalze durch Versetzen des bei der Darstellung der Kaliumverbindung erhaltenen Filtrates mit Rubidiumchlorid gewonnen. Das gepulverte Chlorrubidium löst sich sofort beim Eintragen in der salzsauren Flüssigkeit auf, worauf sich nach kurzer Zeit beim

Umrühren ein rotvioletter Körper ausscheidet. Dieser wird abgesaugt, mit der Mutterlauge wiederholt ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute an Rubidiumsalz beläuft sich, ausgehend von einem Gramm Kaliumosmiamat, auf ungefähr 0,4 g. Ein Umfällen desselben mit konzentrierter Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung analog wie bei den vorhergehenden Salzen ist unvorteilhaft, da es wegen seiner weniger leichten Wasserlöslichkeit nur in sehr geringer Menge wiederausfällt.

Die Analyse der so erhaltenen Rubidiumverbindung ergab folgende Werte:

0,1317 g Substanz gaben 0,0453 g Os = 34,40% Os.

0,3091 g Substanz gaben nach Dumas bei 18°C und 731 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

7,7 ccm N = 2,76% N.

0,0778 g Substanz gaben nach Carius 0,1020 g AgCl = 32,42% Cl.

0,1317 g Substanz gaben 0,0582 g RbCl = 31,23% Rb.

Durch diese Resultate gelangt man zu dem Atomverhältnisse

$$Os : N : Cl : Rb = 1 : 1 : 5 : 2$$

und somit zu der Formel

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] Rb_2.$$

Berechnet für $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] Rb_2$:		Gefunden:
Os	34,53 %	34,40 %
N	2,54 %	2,76 %
Cl	32,05 %	32,42 %
Rb	30,88 %	31,23 %

Das ein rotviolettes Pulver darstellende nitrilopentachloroosmiumsaure Rubidium erweist sich unter dem Mikroskope nicht als krystallinisch. Es löst sich weniger leicht als die vorher beschriebenen Salze mit roter Farbe in Wasser

auf, welches ebenfalls im Ueberschusse angewendet Zersetzung bewirkt. Die übrigen Eigenschaften des Rubidiumsalzes entsprechen denjenigen der bereits behandelten Verbindungen.

Nitrilopentachloroosmiumsaures Caesium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] Cs_2.$$

Die Darstellung dieser Verbindung verläuft ganz analog der der anderen Salze, indem man das Filtrat des Kaliumsalzes mit feinzerriebenem Caesiumchlorid absättigt. Nach kurzer Zeit bildet sich beim Umrühren ein äusserst feiner grauer Niederschlag, der abgesaugt, am Filter öfters mit der Mutterlauge gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Die Ausbeute ist etwas grösser als die des Rubidiumsalzes. Es ist nicht möglich, die erhaltene Caesiumverbindung mit konzentrierter Salzsäure aus ihrer Wasserlösung umzufällen, da sie sich schon in weniger Wasser zersetzt, als zur Bereitung einer konzentrierten Lösung notwendig ist. Bei ihrer Analyse wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1594 g Substanz gaben 0,0481 g Os = 30,18% Os.

II. 0,1689 g Substanz gaben 0,0498 g Os = 29,43% Os.

0,2037 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C u. 730 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

4,5 ccm N = 2,42% N.

0,1377 g Substanz gaben nach Carius 0,1524 g AgCl
27,36% Cl.

0,1594 g Substanz gaben 0,0828 g CsCl = 41,00% Cs.

Entsprechend dem sich daraus berechnenden Atomverhältnisse

Os : N : Cl : Cs = 1 : 1 : 5 : 2

gelangt man zu der Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] Cs_2$ für das Caesiumsalz.

Berechnet für $\left[\begin{matrix}N\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]Cs_2$:		Gefunden:	
Os	29,46 %	30,18 %	29,43 %
N	2,17 %	2,42 %	—
Cl	27,34 %	27,36 %	—
Cs	41,03 %	41,00 %	—

Das Caesiumsalz der Nitrilopentachloroosmiumsäure weicht in der Farbe von den anderen rotviolett gefärbten Akalisalzen wesentlich ab, indem es ein graues, oft rötlich schimmerndes, amorphes Pulver darstellt. In Wasser löst es sich noch weniger leicht als das Rubidiumsalz mit hellroter Farbe auf. In den übrigen Eigenschaften unterscheidet es sich von den anderen Verbindungen nicht.

Versuche, durch Zusatz von gepulvertem Silbernitrat zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumnitrilopentachloroosmat das entsprechende Silbersalz der Nitrilopentachloroosmiumsäure zu erhalten, misslangen, da stets unter Bildung von Chlorsilber Zersetzung der Kaliumsalzlösung eintrat.

Bromo - Reihe.

Nitrilotetrabromoosmiumsaures Kalium.

$$\left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_4\end{matrix}\right]K + 2H_2O.$$

Die Darstellungsmethode der Salze der Bromoreihe weicht nicht wesentlich von der der Chlorosalze ab. Man arbeitet an Stelle von Salzsäure mit Bromwasserstoffsäure und wendet zum Ausfällen der weiteren Salze statt der Alkalichloride die Bromide an.

Dementsprechend entwickelt sich beim Behandeln des Kaliumosmiamats mit Bromwasserstoffsäure lebhaft Brom.

Dieses färbt die anfänglich entstehende dunkelrote Lösung schnell braun, welche dann nach kurzer Zeit einen roten, krystallinischen Körper ausscheidet.

Als vorteilhafteste Reindarstellungsmethode dieser Verbindung erweist sich folgende: 1 g feingepulvertes osmiamsaures Kalium wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 5 ccm wässeriger Bromwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,49) überschichtet, in welcher es sich unter Wärmeabgabe und Bromentwicklung löst. Nach erfolgter Wasserkühlung und unter öfterem Umschütteln der Lösung beginnen sich nach einigen Minuten kleine rubinrote Krystalle am Boden des Gefässes abzusetzen. Da die vollständige Ausscheidung derselben längere Zeit in Anspruch nimmt, lässt man das Gemisch einen Tag lang stehen und saugt dann erst den Krystallbrei ab. Nach öfterem Auswaschen mit der Mutterlauge wird er auf Thon getrocknet. Es werden so von dem neuen Körper 45% des angewandten Osmiamats gewonnen. Auch hier ist es besser, in Portionen zu je einem Gramm zu arbeiten, auf welche Weise die grössten Ausbeuten erzielt werden. Ein Umfällen des Salzes zur eventuellen Reinigung, ähnlich wie in der Chlororeihe, mit Bromwasserstoffsäure aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung erweist sich als nicht ausführbar. Durch Umkrystallisieren desselben aus Wasser oder verdünnter HBr gelangt man zu weniger gut ausgebildeten Krystallen als die anfänglichen.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten robinroten Krystalle führte zu folgenden Werten:

I. 0,1708 g Substanz gaben 0,0526 g Os = 30,80% Os.
II. 0,3285 g Substanz gaben 0,1046 g Os = 31,84% Os.
III. 0,1635 g Substanz gaben 0,0519 g Os = 31,74% Os.

I. 0,2381 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 714 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

6,0 ccm N = 2,70% N.

II. 0,3368 g Substanz gaben nach Dumas bei 19° C und 728 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

7,5 ccm N = 2,45% N.

I. 0,2080 g Substanz gaben nach Carius 0,2569 g AgBr = 52,55% Br.

II. 0,2092 g Substanz gaben nach Carius 0,2637 g AgBr = 53,63% Br.

III. 0,1798 g Substanz gaben nach Carius 0,2241 g AgBr = 53,04% Br.

I. 0,1708 g Substanz gaben 0,0331 g KBr = 6,32% K.

II. 0,3285 g Substanz gaben 0,0683 g KBr = 6,81% K.

Aus diesen Resultaten berechnet sich das Atomverhältnis

$$Os : N : Br : K = 1 : 1 : 4 : 1.$$

Da jedoch die Summe der gefundenen prozentuarischen Werte nicht 100%, sondern nur ungefähr 94% beträgt, so lässt sich daraus schliessen, dass die fehlenden 6% dem im Molekül befindlichen Krystallwasser zukommen. Es entsprechen hier die 6% gerade zwei Molekülen Wasser, wie sich aus den berechneten Werten der Formel

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_4 \end{matrix}\right] K + 2\,H_2O,$$

die mithin für die analysierte Substanz angenommen werden muss, erkennen lässt.

Berechnet für $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_4 \end{matrix}\right] K + 2\,H_2O$:		Gefunden:		
Os	31,83 %	30,80 %	31,84 %	31,74 %
N	2,34 %	2,70 %	2,45 %	—
Br	53,31 %	52,55 %	53,63 %	53,04 %
K	6,52 %	6,32 %	6,81 %	—
H_2O	6,00 %	—	—	—

Die Vermutung, dass diesem Kaliumsalze die Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] K_2$, analog dem der Chlororeihe $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$, zukomme, hat sich demnach nicht bewahrheitet, sondern es ist in der

gefundenen $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_4 \end{matrix}\right] K + 2\ H_2O$ ein Molekül KBr weniger vorhanden, wodurch jedoch die Wertigkeit des Osmiums unverändert bleibt, indem dasselbe in beiden Formulierungen als sechswertig auftritt.

Das nitrilotetrabromoosmiumsaure Kalium stellt eine Verbindung von schönen dunkelroten, rubinrot durchscheinenden, monoklinen Prismen dar. Seine Eigenschaften entsprechen ganz denen des Kaliumnitrilopentachloroosmats: Es löst sich ausserordentlich leicht mit kirschroter Farbe in Wasser. In verdünnter wässeriger Lösung tritt Zersetzung desselben ein, die durch Erwärmen beschleunigt wird. In mit Bromwasserstoff angesäuerter Wasserlösung ist es in beliebiger Verdünnung stabil. Beim Kochen mit alkalischer Lauge zeigt es keine Ammoniakentwicklung. Endlich ist es auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Nitrilopentabromoosmiumsaures Ammonium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2 + H_2O.$$

Die Darstellungsweise des Ammoniumsalzes unterscheidet sich nicht wesentlich von der in der Chlororeihe angewandten. Das bei der Bereitung des Kaliumsalzes erhaltene dunkelbraune Filtrat wird in einem Krystallisierschälchen successive mit wenig pulverisiertem Ammoniumbromid unter gutem Umrühren versetzt, wobei auf das Filtrat von 1 g Osmiamat höchstens 0,2 g NH_4Br zu verwenden sind. Es bildet sich bald ein dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag, der nach eintägigem Stehen abgesaugt, öfters mit der Mutterlauge gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Die Ausbeute aus einem Gramm Kaliumosmiamat beträgt etwa 0,5 g Ammoniumsalz. Es möge noch erwähnt werden, dass bei der Bereitung desselben ein Ueberschuss an Ammoniumbromid sorgfältigst zu vermeiden ist, da der erhaltene Körper nicht

analog den Nitrilopentachloroverbindungen zur weiteren Reinigung mit Bromwasserstoff aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung umgefällt werden kann. Auch ein Wiederausfällen mit Bromammonium erweist sich als unvorteilhaft, weil dieses dann der Lösung im Ueberschuss zugesetzt werden muss und so ein unreines Produkt hervorgeht.

Die über Chlorcalcium getrocknete Ammoniumverbindung wurde analysiert, wobei sich folgende Werte ergaben:

0,1663 g Substanz gaben 0,0483 g Os = 29,04% Os.

0,2372 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 729 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

13,4 ccm N = 6,18% N.

0,2578 g Substanz gaben nach Carius 0,3699 g AgBr = 61,06% Br.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis

Os : N : Br = 1 : 3 : 5

und man gelangt zu einer Formel, die sich von der des nitrilopentachloroosmiumsauren Ammoniums nur durch den Gehalt an einem Molekül Krystallwasser unterscheidet:

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2 + H_2O.$$

Berechnet für $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2+H_2O$:		Gefunden:
Os	28,98 %	29,04 %
N	6,37 %	6,18 %
Br	60,70 %	61,06 %

Die unter dem Mikroskope als monokline Prismen sich herausstellenden Krystalle des Ammoniumnitrilopentabromoosmats sind bei weitem kleiner als die der Kaliumverbindung und von dunkelbrauner Farbe mit rotviolettem Stich. In Bezug auf alle übrigen Eigenschaften unterscheiden sie sich in nichts vom Kaliumsalze.

Nitrilopentabromoosmiumsaures Rubidium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] Rb_2.$$

Das Rubidiumsalz wird in gleicher Weise gewonnen wie das Ammoniumsalz. Beim Absättigen des Filtrates von der Darstellung des Kaliumsalzes mit Rubidiumbromid scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Derselbe wird nach eintägigem Stehen von der Mutterlauge abgezogen, zwei- bis dreimal mit derselben ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute beläuft sich auf 50 bis 60% des verarbeiteten Kaliumosmiamates.

Die Analyse dieser Rubidiumverbindung lieferte folgende Resultate:

I. 0,2747 g Substanz gaben 0,0665 g Os = 24,21% Os.

II. 0,1481 g Substanz gaben 0,0367 g Os = 24,78% Os.

I. 0,3052 g Substanz gaben nach Dumas bei 19° C und 729 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

6,0 ccm N = 2,16% N.

II. 0,4049 g Substanz gaben nach Dumas bei 22° C und 722 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

7,6 ccm N = 2,01% N.

0,2006 g Substanz gaben nach Carius 0,2470 g AgBr = 52,39% Br.

0,1481 g Substanz gaben 0,0651 g RbBr = 22,69% Rb.

Das sich aus diesen Werten ergebende Atomverhältnis

Os : N : Br : Rb = 1 : 1 : 5 : 2

führt zu der Formel $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] Rb_2$.

Berechnet für $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] Rb_2$:		Gefunden:	
Os	24,61 %	24,21 %	24,78 %
N	1,81 %	2,16 %	2,01 %
Br	51,55 %	52,39 %	—
Rb	22,03 %	22,69 %	—

Das nitrilopentabromoosmiumsaure Rubidium stellt wie das Ammoniumsalz ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver mit rotviolettem Stich dar, welches anscheinend ebenfalls von monokliner Struktur ist. In Wasser löst es sich jedoch etwas weniger leicht als die anderen Salze seiner Reihe mit roter Farbe auf. In verdünnten neutralen Lösungen tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein. Sein übriges Verhalten entspricht ganz dem der Kaliumverbindung.

Nitrilopentabromoosmiumsaures Caesium.

$$\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right] Cs_2 \cdot HCs \left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Br_5 \end{matrix}\right].$$

Wenn man analog den vorhergehenden Bildungsweisen das von der Kaliumsalzdarstellung herrührende dunkelbraune Filtrat mit wenig feinzerriebenem Caesiumbromid versetzt, so scheidet sich an dessen Stelle sogleich ein grünlichgraues Pulver aus, das nach längerem Verbleiben in seiner Lauge braune Farbe annimmt. Dasselbe wird nach eintägigem Stehen abgesaugt, mehrmals mit der Mutterlösung gewaschen und auf Thon getrocknet. Von 1 g Kaliumosmiamat ausgehend erhält man so ungefähr 0,65 g dieses Caesiumsalzes.

Bei seiner Analyse gelangte man zu folgenden Zahlen:

I. 0,2613 g Substanz gaben 0,0629 g Os = 24,07% Os.
II. 0,2875 g Substanz gaben 0,0676 g Os = 23,51% Os.
III. 0,2116 g Substanz gaben 0,0512 g Os = 24,19% Os.

I. 0,3781 g Substanz gaben nach Dumas bei 21° C und 726 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 7,2 ccm N = 2,07 % N.

II. 0,3263 g Substanz gaben nach Dumas bei 22° C und 715 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 6,0 ccm N = 1,95% N.

I. 0,2230 g Substanz gaben nach Carius 0,2623 g AgBr = 50,04% Br.

II. 0,2360 g Substanz gaben nach Carius 0,2778 g AgBr = 50,08% Br.

III. 0,2258 g Substanz gaben nach Carius 0,2648 g AgBr = 49,91% Br.

I. 0,2702 g Substanz gaben 0,1178 g CsBr = 27,22% Cs.

II. 0,2875 g Substanz gaben 0,1275 g CsBr = 27,69% Cs.

Daraus ergibt sich das Atomverhältnis

$$Os : N : Br : Cs = 2 : 2 : 10 : 3,$$

welches zu einer Formel führt, die man, abweichend von allen bisher gefundenen, als ein Additionsprodukt von einem Molekül des neutralen Salzes $\left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right]Cs_2$ und einem des sauren Salzes $\left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right]HCs$ ausdrückend definieren muss, wenn die Sechswertigkeit des Osmiums beibehalten bleiben soll. Die für die gefundene Caesiumverbindung aufgestellte Formel hat demnach folgendes Aussehen:

$$\left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right]Cs_2 \cdot HCs \left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right].$$

Die mehr als 2% betragenden Differenzen zwischen den nach dieser Formel berechneten und den durch die Analyse erhaltenen Werten für Caesium erklären sich daraus, dass die für dasselbe gefundene Atomverhältniszahl in Wirklichkeit 3,3 ist. Doch muss dieselbe als 3 angenommen und diese Unregelmässigkeit auf die Analyse geschoben werden, um zu der erwähnten Formel zu gelangen, denn die aus dieser berechneten Werte der übrigen drei Elemente stimmen mit den gefundenen gut überein.

	Berechnet für $\left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right]Cs_2 \cdot HCs \left[\begin{matrix}N\\Os\\Br_5\end{matrix}\right]$:	Gefunden:		
Os	23,73 %	24,07 %	23,51 %	24,19 %
N	1,74 %	2,07 %	1,95 %	—
Br	49,69 %	50,04 %	50,08 %	49,91 %
Cs	24,78 %	27,22 %	27,69 %	—

Die Farbe dieses Caesiumsalzes der Nitrilopentabromoosmiumsäure ist braun mit einem Stich ins Graue. Es kann selbst unter dem Mikroskope nicht als krystallinisch erkannt werden. In Wasser löst es sich am wenigsten leicht von allen Salzen seiner Reihe mit hellroter Farbe, doch immer noch etwas leichter als das Caesiumsalz der Chlororeihe. In seinen übrigen Eigenschaften weicht es von den bereits besprochenen Verbindungen nicht ab.

Reduktionsprodukte.

Bei dem Versuche, das von L. Brizard[1]) beschriebene und „chlorosmiate amidé de potassium“ genannte Salz von der Formel $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$ nach der von ihm angegebenen Methode darzustellen, indem eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumosmiamat zur Reduktion mit einer Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt und am Wasserbad eingedampft wurde, machte man die Wahrnehmung, dass bei Anwendung von abwechselnden Mengen von Zinnchlorür auf ein und denselben Gewichtsteil Kaliumosmiamat beim Eindampfen die verschiedensten kyrstallinischen Produkte erhalten wurden. Es wurde daher systematisch vorgegangen, indem man immer auf je ein Molekül osmiamsaures Kalium nach einander verschieden viele Moleküle Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\ H_2O$) unter gleichen Bedingungen und unter Anwendung gleicher Mengen der Lösungsmittel einwirken liess.

I.

Einer Lösung von 0,5 g Kaliumosmiamat (= 1 Molekül $OsNO_3K$) in 15 ccm Wasser wird unter Umrühren eine solche von 0,77 g Zinnchlorür (= 2 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$) in 15 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Dabei sind gemäss der Gleichung

$$2\ SnCl_2 + 4\ HCl = 2\ SnCl_4 + 4\ H$$

[1]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 375.

vier Atome Wasserstoff für die Reduktion vorhanden. Die anfangs gelbe Lösung des Osmiamats nimmt dadurch unter gelinder Wärmeentwicklung eine dunkelrote Farbe mit bräunlichem Stich an. Sie wird nun auf dem Wasserbade solange eingedampft, bis sich an ihrer Oberfläche kleine Krystallschuppen auszuscheiden beginnen. Nach dem Erkalten haben sich am Boden des Gefässes schöne hellbraune, gelblich durchscheinende Krystalle abgesetzt, die abgesaugt und auf Thon getrocknet werden.

Wie die qualitative Analyse dieses Körpers zeigte, ist derselbe zusammengesetzt aus Osmium, Zinn, Kalium, Chlor und Stickstoff. Die quantitativen Bestimmungen von Zinn, Chlor und Stickstoff ergaben folgende Werte:

0,1063 g Substanz gaben 0,0309 g SnO_2 = 22,87% Sn.

I. 0,1812 g Substanz gaben 0,3728 g AgCl = 50,88 % Cl.
II. 0,1496 g Substanz gaben 0,3037 g AgCl = 50,20% Cl.

0,2409 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 730 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

2,7 ccm N = 1,23% N.

Wie sich schon aus diesen Analysen ersehen lässt, wonach gemäss dem berechneten Atomverhältnisse auf 2 Atome Zinn 1 Atom Stickstoff und 15 Atome Chlor kommen und für Osmium und Kalium nur noch etwa 25% übrig bleiben, muss die Formel dieser Verbindung eine äusserst komplizierte sein, die mit keiner der erwarteten übereinstimmt und somit nicht in den Rahmen dieser Arbeit passt. Deshalb wurde auch von einer weiteren Beschäftigung mit dem Körper abgesehen.

II.

Reduziert man in gleicher Weise wie bei I 0,5 g Kaliumosmiamat (= 1 Mol. OsO_3NK) mit 1,155 g Zinnchlorür (=3 Mol. $SnCl_2 + 2\,H_2O$), so wirken dabei 6 Atome Wasserstoff und man erhält eine dunkle, bräunlichrote Lösung, die ein Gemisch von rotbraunen Krystallen und kleinen hellgelben Nadeln liefert.

III.

Wendet man unter denselben Bedingungen zur Reduktion von 0,5 g Kaliumosmiamat (= 1 Mol. OsO_3NK) 1,347 g Zinnchlorür (=$3^1/_2$ Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$) an, so entsteht unter der Wirkung von 7 Wasserstoffatomen eine gelblichrotbraune Lösung aus der grössere und kleinere dunkelbraune bis rotbraune, goldgelbdurchscheinende Nadeln hervorgehen.

Daraus lässt sich ersehen, dass bei der Reduktionswirkung von 6 Atomen Wasserstoff gerade der Uebergangspunkt von den rotbraunen Krystallen zu den Nadeln erreicht wird, wo diese beiden Körper zugleich entstehen, während sich bei Anwendung von weniger oder mehr Zinnchlorür nur der erstere oder letztere bildet.

IV.

Bei gleicher Reduktionsmethode von 0,5 g osmiamsaurem Kalium (= 1 Mol. OsO_3NK) mit 1,54 g Zinnchlorür (= 4 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$) geht durch die 8 wirksamen Wasserstoffatome eine rotbraune Lösung mit gelblichem Stich hervor, aus der wie bei III schwarzbraune bis rotbraune gelb durchscheinende Nadeln gewonnen werden.

Eine von diesen unter III und IV erhaltenen Nadeln ausgeführte Zinnanalyse ergab bei Anwendung von

0,1196 g Substanz nur 0,0015 g SnO_2 = 1,00% Sn.

Daraus geht hervor, dass die Nadeln nicht zinnhaltig, sondern nur etwas mit Zinn verunreinigt sind.

Zur Darstellung dieser Nadeln bedient man sich am besten der unter IV angegebenen Mengen, weil bei der Bildungsweise nach III mitunter wegen der Unreinheit des angewandten Zinnchlorürs nebenbei auch kleine braune Krystalle entstehen.

Wird nun das aus einem Gramm Kaliumosmiamat nach IV zubereitete nadelförmige Produkt in 25 bis 30 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung bis etwa zur Hälfte ihres Volumens am Wasserbade eingedampft und einige Stunden langsam erkalten gelassen, so werden nicht wieder

Nadeln, sondern sehr schöne schwarze, glänzende Krystalle erhalten, die man absaugt und auf Thon trocknet. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge kann noch eine kleinere Portion dieser schwarzen Krystalle gewonnen werden. Es beträgt dann die Gesamtausbeute an denselben nahezu 50% des angewandten Kaliumosmiamats.

Die Analyse der schwarzen Krystalle führte zu folgenden Werten:

I. 0,1296 g Substanz gaben 0,0540 g Os = 41,67% Os.
II. 0,1238 g Substanz gaben 0,0520 g Os = 42,00% Os.
III. 0,2720 g Substanz gaben 0,1138 g Os = 41,84% Os.

I. 0,1963 g Substanz gaben nach Dumas bei 21° C und 722 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 7,4 ccm N = 4,06% N.
II. 0,3178 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 720 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 12,4 ccm N = 4,22% N.
III. 0,2423 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 714 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 9,7 ccm N = 4,29% N.

I. 0,1154 g Substanz gaben nach Carius 0,1820 g AgCl = 38,99% Cl.
II. 0,1066 g Substanz gaben nach Carius 0,1685 g AgCl = 39,08% Cl.

I. 0,1296 g Substanz gaben 0,0340 g KCl = 13,76% K.
II. 0,1238 g Substanz gaben 0,0328 g KCl 13,90% K.
III. 0,2720 g Substanz gaben 0,0733 g KCl 14,14% K.

Wie sich aus dem durch diese Analysenresultate gefundenen Atomverhältnisse

$$Os : N : Cl : K = 2 : 3 : 10 : 3$$

ergibt, ist dieser Körper nicht, wie anfangs vermutet wurde, identisch mit dem Brizard'schen amidopentachloroosmiumsauren Kalium, sondern es muss ihm die Formel eines Doppelsalzes, bestehend aus einem Molekül Kaliumsalz und einem Molekül Kaliumammoniumsalz der Amidopentachloroosmiumsäure, zu-

erteilt werden, mit der seine analytisch erhaltenen Prozentwerte am besten übereinstimmen. Dieses Doppelsalz hat demnach folgende Konstitution:

$$\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2\cdot(NH_4)K\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right].$$

Dabei muss also angenommen werden, dass durch die Reduktion des Kaliumosmiamates ein Teil des an Osmium gebundenen Stickstoffes auch in Ammoniak umgewandelt wird.

Berechnet für $\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2\cdot(NH_4)K\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]$:		Gefunden:		
Os	42,26 %	41,67 %	42,00 %	41,84 %
N	4,65 %	4,06 %	4,22 %	4,29 %
Cl	39,27 %	38,99 %	39,08 %	—
K	12,94 %	13,76 %	13,90 %	14,14 %

Dieses Kaliumammoniumsalz besteht aus sehr schönen glänzenden, schwarzen Krystallen von hexagonal prismatischer Struktur. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst es sich mit gelbbrauner Farbe, in reinem Wasser dagegen zersetzt es sich bald unter Trübung und Dunklerwerden seiner Lösung. Von organischen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen. Beim Kochen desselben mit Alkalilauge lässt sich Ammoniakentwicklung beobachten.

Um nun zu der einfachen Verbindung $\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2$ zu gelangen, wird eine konzentrierte wässerige, mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung der schwarzen Kaliumammoniumsalzkrystalle zubereitet und dieser unter gutem Verrühren nach und nach ein wenig pulverisiertes Chlorkalium hinzugefügt. Dabei scheidet sich ein gelb- bis rotbraunes krystallinisches Pulver aus, das nach einigen Stunden von seiner Lauge abgezogen und auf Thon getrocknet wird. Die auf solche Weise er-

haltenen Ausbeuten an demselben sind jedoch so gering, dass man diese Darstellungsmethode aufgegeben hat. Wie später beschrieben werden wird, gelangt man zu dieser Verbindung viel vorteilhafter durch direkte Reduktion des nitrilopentachloroosmiumsauren Kaliums.

Je eine von dem Umfällungsprodukte ausgeführte Osmium- und Kaliumbestimmung lässt aber darauf schliessen, dass man in diesem Körper auch wirklich das Brizard'sche Salz von der Formel $\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2$ vor sich hat, denn es wurden folgende Werte erhalten:

0,1302 g Substanz gaben 0,0538 g Os = 41,32% Os.
0,1302 g Substanz gaben 0,0408 g KCl = 16,45% K.

Berechnet für $\left[\begin{matrix}NH_2\\Os\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2$:		Gefunden:
Os	41,34 %	41,32 %
N	3,03 %	—
Cl	38,31 %	—
K	16,88 %	16,45 %

Wird die konzentrierte, angesäuerte Lösung der schwarzen Krystalle in gleicher Weise an Stelle von Chlorkalium mit Ammoniumchlorid behandelt, so schlägt sich in sehr geringer Menge ein der Kaliumverbindung ähnliches gelbbraunes, krystallinisches Pulver nieder, wahrscheinlich ein analoges Ammoniumsalz, dessen weitere Darstellung und Untersuchung jedoch infolge seiner minimalen Ausbeuten unausgeführt blieben.

Verrührt man aber die letzte Mutterlauge der schwarzen Krystalle, nachdem schon eine zweite Portion solcher daraus gewonnen wurde, mit einer Probe Chlorammonium, so fällt ein schöner gelbroter, krystallinischer Körper aus, der nach längerem Verbleiben in seiner Lauge abgesaugt wird. Darauf löst man ihn in sehr wenig stark verdünnter Salzsäure und lässt die Lösung zum Auskrystallisieren an der Luft

stehen. Nach einigen Tagen haben sich prachtvolle dunkelrote, rubinrot durchscheinende Krystalle von prismatischer Ausbildung abgesetzt, die an Grösse alle bis jetzt beschriebenen übertreffen.

Da nicht alle Mutterlaugen den erwünschten gelbroten Niederschlag mit Salmiak gaben, reichten die bis dahin gesammelten dunkelroten Krystalle nur für eine vollständige Analyse aus. Diese lieferte von dem auf Thon und im Exsiccator getrockneten Körper folgende Werte:

0,0588 g Substanz gaben 0,0239 g Os = 40,65% Os.

0,0577 g Substanz gaben nach Dumas bei 22° C und 713 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)

3,2 ccm N = 5,88% N.

0,0541 g Substanz gaben nach Carius 0,0910 g AgCl = 41,59% Cl.

Kalium wurde keines gefunden.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis

Os : N : Cl = 2 : 4 : 11,

das zur Formulierung einer wasserhaltigen Verbindung von einem Molekül amidopentachloroosmiumsaurem Amonium mit einem Molekül Ammoniumosmiumchlorid führt, von denen entweder das erste oder zweite sauren Charakter hat. Die beiden für die dunkelroten Krystalle in Betracht kommenden Formeln sind demnach folgende:

$$\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)H \cdot (OsCl_6)(NH_4)_2 + 5\ H_2O$$

oder $(NH_4)_2\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] \cdot H(OsCl_6)(NH_4) + 5\ H_2O.$

$\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right](NH_4)H \cdot (OsCl_6)(NH_4)_2 + 5\,H_2O$: Berechnet für		Gefunden:
Os	40,94 %	40,65 %
N	6,00 %	5,88,%
Cl	41,80 %	41,59 %

V.

Werden nach der unter I angegebenen Methode 0,5 g Kaliumosmiamat (= 1 Mol. OsO_3NK) mit 2,31 g Zinnchlorür (= 6 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$) reduziert, so bildet sich unter dem Einflusse von 12 Wasserstoffatomen eine rötlich gelbbraune Lösung, die eine grosse Menge kleiner schmutziggelber Krystalle liefert, welche ihrem Aussehen nach als ein unreines Produkt gelten müssen.

VI.

Dieselben gelben Krystalle werden rein und glänzend aus einer gelbbraunen Lösung erhalten, wenn man auf dem gleichen Wege 0,5 g osmiamsaures Kalium (= 1 Mol. OsO_3NK) mit 3,08 g Zinnchlorür (= 8 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$ d. s. 16 wirksame H-Atome) reduziert. Sie besitzen viel Aehnlichkeit mit den unter I dargestellten gelblich durchscheinenden, hellbraunen Krystallen und erweisen sich auch als stark zinn- und chlorhaltig.

Amidopentachloroosmiumsaures Kalium.

$$\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2 + {}^1/_2\ H_2O.$$

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, wird eine Lösung von 0,5 g Kaliumnitrilopentachloroosmat (= 1 Mol. $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$) in 15 ccm verdünnter Salzsäure zur Reduktion mit einer solchen von 0,49 g Zinnchlorür (= 2 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$) in 15 ccm konzentrierter Salzsäure unter Umrühren versetzt. Die rote Kaliumsalzlösung nimmt dadurch unter gelinder Wärmeentwicklung einen gelb- bis rotbraunen Farbenton an. Dieselbe gibt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallausscheidung und darauffolgendem langsamen Erkalten an der Luft schöne rotbraune, gelblich durchscheinende Nadeln. Diese werden abgesaugt, in ungefähr 20 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung

bis etwa zur Hälfte ihres Volumens auf dem Wasserbade eingedampft. Nach nicht zu schneller Abkühlung derselben im warmen Zimmer haben sich am Boden des Gefässes schöne rotbraune Krystalle ausgeschieden, die abfiltriert und auf Thon getrocknet werden. Durch weiteres Eindampfen und Wiedererkaltenlassen der Mutterlauge kann noch eine zweite Portion dieser, doch weniger gut ausgebildeter Krystalle erhalten werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50% des reduzierten Kaliumsalzes der Nitrilopentachloroosmiumsäure.

Die Analyse des so gewonnenen exsiccatortrocknen Reduktionsproduktes ergab folgende Werte:

I. 0,1278 g Substanz gaben 0,0517 g Os = 40,45% Os.
II. 0,1355 g Substanz gaben 0,0550 g Os = 40,59% Os.

I. 0,1464 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 720 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)
4,5 ccm N = 3,32% N.

II. 0,2191 g Substanz gaben nach Dumas bei 20° C und 720 mm Barometerstand (auf 0° reduziert)
6,3 ccm N = 3,11 % N.

I. 0,1061 g Substanz gaben nach Carius 0,1625 g AgCl = 37,87% Cl.
II. 0,1273 g Substanz gaben nach Carius 0,1945 g AgCl = 37,80% Cl.

I. 0,1278 g Substanz gaben 0,0392 g KCl = 16,09% K.
II. 0,1355 g Substanz gaben 0,0421 g KCl = 16,28% K.

Aus dem sich daraus ergebenden Atomverhältnisse

Os : N : Cl : K = 1 : 1 : 5 : 2

konstruiert sich die Formel $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2$ für die gefundene Verbindung, die demnach identisch ist mit der von Brizard[1]) beschriebenen, von der sie sich auch in Farbe und Krystallform nicht zu unterscheiden scheint. Nur muss hier, wie auch bei dem nachher zu besprechenden analogen Ammoniumsalze, der Formel in Uebereinstimmung mit den analytisch

[1]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 375.

gefundenen Prozentzahlen noch ein halbes Molekül Krystallwasser hinzugefügt werden. Es kommt mithin dem Kaliumsalze nachstehende Konstitution zu:

$$\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2 + {}^1/_2\ H_2O.$$

Berechnet für $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K_2 + {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:	
Os	40,55 %	40,45 %	40,59 %
N	2,97 %	3,32 %	3,11 %
Cl	37,58 %	37,87 %	37,80 %
K	16,56 %	16,09 %	16,28 %

Das Kaliumamidopentachloroosmat stellt eine Verbindung von schönen braunen bis rotbraunen, gelblich durchscheinenden Oktaedern dar, die sich in verdünnter Salzsäure mit gelbbrauner Farbe lösen und in solcher Lösung unzersetzt bis zum Sieden erhitzt werden können. Ihre Löslichkeit ist aber weit geringer als die der nitrilopentachloro- und nitrilopentabromoosmiumsauren Salze. Eine Wasserlösung derselben zersetzt sich bald unter Trübwerden. Für organische Lösungsmittel sind sie nicht aufnahmsfähig.

Amidopentachloroosmiumsaures Ammonium.

$$\left[\begin{matrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] (NH_4)_2 + {}^1/_2\ H_2O.$$

Zu diesem Ammoniumsalze kommt man in ganz gleicher Weise wie zum Kaliumsalze. Die dunkelrote Lösung von 0,5 g nitrilopentachloroosmiumsaurem Ammonium (= 1 Mol. $\left[\begin{matrix} N \\ Os \\ Cl_5 \end{matrix}\right] [NH_4]_2$) in 15 ccm verdünnter Salzsäure wird mit 0,54 g Zinnchlorür (= 2 Mol. $SnCl_2 + 2\ H_2O$), gelöst in 15 ccm konzentrierter

konzentrierter Salzsäure, reduziert, wobei man eine braungelbe Flüssigkeit erhält, die beim Eindampfen und Wiederabkühlen schwarzbraune, im durchfallenden Lichte rotbraune Krystalle liefert. Diese scheiden sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure in Form von schönen schwarzen Oktaedern aus, die abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Die Ausbeuten belaufen sich ebenso hoch wie bei der Kaliumverbindung.

Die Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,0493 g Substanz gaben 0,0218 g Os = 44,21% Os.

II. 0,1039 g Substanz gaben 0,0463 g Os = 44,56% Os.

I. 0,0647 g Substanz gaben nach Dumas bei 21° C und 724 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 5,9 ccm N = 9,86 % N.

II. 0,1165 g Substanz gaben nach Dumas bei 21° C und 714 mm Barometerstand (auf 0° reduziert) 10,5 ccm N = 9,61% N.

I. 0,0390 g Substanz gaben nach Carius 0,0648 g AgCl = 41,08% Cl.

II. 0,0989 g Substanz gaben nach Carius 0,1660 g AgCl = 41,50% Cl.

Hieraus findet man das Atomverhältnis

$$Os : N : Cl = 1 : 3 : 5$$

und es wird somit für das Ammoniumsalz eine der Kaliumverbindung auch bezüglich des Krystallwassers ganz analoge Konstitution erhalten:

$$\begin{bmatrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{bmatrix} (NH_4)_2 + {}^1/_2\, H_2O.$$

Berechnet für $\begin{bmatrix} NH_2 \\ Os \\ Cl_5 \end{bmatrix} (NH_4)_2 + {}^1/_2\, H_2O$:		Gefunden:	
Os	44,52 %	44,21 %	44,56 %
N	9,79 %	9,86 %	9,61 %
Cl	41,26 %	41,08 %	41,50 %

Das in schönen glänzenden, schwarzen, braunrot durchscheinenden Oktaedern krystallisierende Ammoniumsalz der Amidopentachloroosmiumsäure stimmt in seiner Zersetzlichkeit in Wasser und seinen Löslichkeitsverhältnissen in verdünnter Salzsäure und organischen Lösungsmitteln vollständig mit dem Kaliumsalze überein.

Die bei diesen Untersuchungen ausgeführten quantitativen Bestimmungen des Osmiums erfolgten nach einer von Rosenheim und Sasserath [1]) angegebenen Methode, wonach die betreffenden Verbindungen im Gooch'schen Tiegel im ganz reinen Wasserstoffstrome zu metallischem Osmium reduziert werden. Zu diesem Zwecke präpariert man einen Gooch'schen Tiegel mit gut gewaschenem Seidenasbest. Darin wird der zu bestimmende Osmiumkörper in einem aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffstrome reduziert, der zur vollständigen Reinigung fünf Waschflaschen durchlaufen muss, in denen sich der Reihe nach befindet

1. Wasser (gegen schweflige Säure),
2. Kalilauge (gegen vom Wasser nicht zurückgehaltene Säuren),
3. Kaliumpermanganatlösung, mit H_2SO_4 angesäuert (gegen organische Verunreinigungen),
4. alkalische Pyrogallollösung (gegen Sauerstoff),
5. konzentrierte Schwefelsäure (gegen Feuchtigkeit).

Während des Einleitens eines ziemlich kräftigen Wasserstoffstromes wird der Tiegel anfangs mit kleiner und später mit allmählich zunehmender Flamme bis zur Rotglut erhitzt. Die Reduktion ist in ungefähr anderthalb Stunden beendet. Man lässt nun den Tiegel im gleichstarken Wasserstoffstrome vollständig erkalten, wobei durchschnittlich wiederum anderthalb Stunden vergehen, und laugt dann das darin befindliche Osmium erst mit sehr verdünnter Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure, nachher mit Wasser aus, um es von dem beigemengten Alkalichlorid oder Alkalibromid zu befreien. Den

[1]) Zeitschrift f. anorg. Ch. 21, 125.

nunmehr nur noch das metallische Osmium enthaltenden Tiegel trocknet man mit Hilfe einer kleinen Flamme im Wasserstoffstrome und lässt ihn auch in demselben völlig erkalten. Darauf wird er nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator gewogen. Oft, besonders bei der Analyse der amidopentachloroosmiumsauren Salze, ist das reduzierte metallische Osmium so fein verteilt, dass es beim Auslaugen durch das Asbestfilter geht und das Filtrat bräunlichtrüb färbt. In diesem Falle wird letzteres etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das hindurchgegangene Osmium an der Flüssigkeitoberfläche als ein feines schwarzes Pulver zusammenballt, und nach dem Erkalten nochmals durch den Gooch'schen Tiegel filtriert.

In dem bei einer solchen Osmiumbestimmung erhaltenen Filtrate kann das Alkalimetall auf die übliche Weise bestimmt werden.

Die Zinnanalysen wurden bei diesen Verbindungen in der Weise ausgeführt, dass man die Substanz dreimal mit konzentrierter Salpetersäure zur Entfernung des Osmiums abrauchte, sodann mit Wasser auslaugte, wobei das entstandene Kaliumnitrat in Lösung ging, und den Rückstand von Zinnoxyd glühte und wog.

Zur Chlorbestimmung von zinnhaltigen Körpern hat man hier die abgewogene Substanz in einem Fraktionierkolben mit verdünnter Schwefelsäure (2 : 1) erhitzt und die sich bildende Salzsäure in eine salpetersaure Wasserlösung von Silbernitrat geleitet. Das sich darin sofort ausscheidende Chlorsilber wurde auf die gewöhnliche Art filtriert und gewogen. Um einerseits ein Zurücksteigen der Silbernitratlösung zu verhindern und andererseits ein vollständiges Uebergehen der entstandenen Salzsäure zu bewirken, wurde wie bei einer Vacuumdestillation mit der Saugpumpe ein schwacher Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen.